

# **MORPHOLOGIE DES FILMS DE GLACE OBSERVÉS PAR MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE CRYOGÉNIQUE**

par

**Sarah Delage**

Thèse présentée au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Avril 2018

Le 13 Avril 2018

*le jury a accepté la thèse de Madame Sarah Delage  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Patrick Ayotte  
Directeur de recherche  
Département de chimie  
Université de Sherbrooke

Professeur Paul Rowntree  
Évaluateur externe  
Département de chimie  
Université de Guelph

Professeur Nadi Braidy  
Évaluateur interne  
Département de génie chimique et de génie biotechnologique  
Université de Sherbrooke

Professeur Pierre Harvey  
Évaluateur interne – Membre expert  
Département de chimie  
Université de Sherbrooke

Professeur Gessie Brisard  
Évaluateur interne – Président-rapporteur  
Département de chimie  
Université de Sherbrooke

# Sommaire

Nombreuses sont les études qui ont tenté d'élucider les processus de chimie hétérogène atmosphériques, catalysés par les aérosols gelés, de même que les propriétés radiatives de ces derniers (1–4). Ces investigations, exploitant pour la majorité des techniques de spectroscopie, excluent généralement les effets de substrats liés à la morphologie méconnue des échantillons, ajoutant ainsi aux disparités et incertitudes des mécanismes sondés. Le présent travail contribue à l'élaboration d'un diagramme de morphologie des films de glace en fonction des conditions expérimentales de déposition communément utilisées. L'idée centrale est d'appréhender les effets des substrats, les mécanismes de nucléation ainsi que de croissance des films de glace afin de caractériser et prédire les morphologies exhibées par les glaces de laboratoire, systèmes modèles utilisés très largement pour examiner les mécanismes et les cinétiques des phénomènes de chimie atmosphérique hétérogène.

Le choix de la technique de microscopie utilisée s'est porté sur la microscopie électronique à balayage cryogénique, permettant de déposer des films de glace par condensation de vapeur d'eau, sur des substrats d'or et de muscovite, ainsi que d'observer leur surface. Cette approche permet de préparer les échantillons à des températures aussi élevées que 183K, sous une forte pression à  $5 \times 10^{-3}$  Torr (ces conditions s'approchent de celles de la stratosphère polaire, mais sont aussi communément utilisées lors de la déposition de films de glace en laboratoire (5)).

Deux thèmes ont été traités distinctement dans cette étude. Dans un premier temps, l'étude des films de glace dont le recouvrement est partiel, a permis de révéler l'influence des propriétés des substrats et leurs conséquences sur les phénomènes de nucléation et d'orientation des cristallites. Sur un substrat hydrophile ou mouillant (i.e., la muscovite mica), plusieurs 'vagues' de nucléation sont observées, où certains sites favorisent la nucléation, permettant l'apparition de cristallites après

quelques minutes de déposition. Plus tardivement, l'exposition devient suffisante pour entraîner le recouvrement complet de la surface basale de la muscovite par des cristallites dont les localisations et la distribution de taille sont très homogène. Ici, l'hypothèse mécanistique proposée implique la création d'un film instable subissant une décomposition spinodale pouvant ainsi expliquer la nature étonnamment uniforme et homogène de la distribution de taille et de disposition des germes. Sur un substrat hydrophobe ou non-mouillant (i.e., l'or), les comportements de nucléation diffèrent drastiquement puisque la nucléation 'hétérogène homogène' est observée soit, lorsque les germes se forment sur une surface par un processus de nucléation homogène. La morphologie des cristallites exhibe alors des pieds hexagonaux ou octogonaux, et où la nucléation et la croissance sont alimentées par la diffusion des molécules d'eau adsorbées à la surface du métal.

Dans un second temps, des films épais de glace (soit du micron au millimètre) ont été déposés entre 100K et 180K afin de sonder les morphologies arborées par les glaces amorphes et cristallines. Nos observations concluent que la glace, malgré ses nombreuses anomalies de comportement, peut être considérée non seulement comme un solide moléculaire classique, mais aussi adopte les morphologies décrites par le fameux diagramme de morphologie de Thorton (6) (bien connu dans le contexte de la déposition de films constitués d'oxydes ou de métaux), dépendant uniquement des conditions de déposition. Dans nos conditions de déposition (i.e., de pression et température), les glaces amorphes croissent suivant le principe de cônes compétitifs, créant des films inhomogènes et rugueux. Cependant, lorsque la température du substrat atteint 120K, des amas se développent à une épaisseur critique, probablement engendrés par l'élévation de température due à la déposition de vapeur d'eau, permettant la diffusion locale et la création d'agrégats, qui, par la suite, croissent suivant le même mécanisme de compétition conique. Autour de la température de cristallisation, les morphologies arborent un mélange entre la croissance amorphe et cristalline présentant des arêtes sur les cônes rugueux. Pour finir, les films cristallins sont constitués de grains hexagonaux entremêlés, présentant leur face basale quasi-parallèle au substrat, dont la taille croît avec l'épaisseur du film.

**Mots-clés :** Glace, Microscope électronique balayage, Températures atmosphériques, Substrat minéral et métallique, Nucléation, Croissance de films épais.



# Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être réalisé sans l'appui et le soutien de tout un groupe (scientifique ou non), qui a pris sur son temps (et surtout sur sa patience), me permettant aujourd'hui de clôturer ces cinq années de recherche.

Je souhaiterais, en premier lieu, remercier mon directeur de recherche, Pr. Patrick Ayotte (Pat, pour les intimes...et les autres) de m'avoir accueillie, pour son encadrement et son enthousiasme pour ce projet, pour sa souplesse et sa patience (infinie!) envers moi, et pour m'avoir permis de cheminer, tant intellectuellement que personnellement, mais toujours sur un fond de bière ou de homards ébouillantés.

Je tiens à remercier les professeurs Pr. Paul Rowntree (évaluateur externe), Pr. Nadi Braidy (évaluateur interne à l'université, qui a toujours était curieux de mes travaux et bienveillants lors de nos discussions entre deux manipulations) ainsi que Pr. Gessie Brisard (président-rapporteur) et Pr. Pierre Harvey (membre expert), qui me font l'honneur de juger ce travail.

Et comme tous ceux qui sont passés par là le savent, le plus important n'est pas le sujet mais bien les collègues (qui n'en sont plus aujourd'hui puisqu'ils sont, avant tout, des amis).

J'adresse un remerciement sincère aux anciens du labo, Guillaume Marcotte (pour son aide précieuse durant ma 1<sup>ière</sup> année), Pierre-Alexandre Turgeon (pour mon initiation à la dégustation de bière maison) et François Masse (ainsi que Katy Perry...), ainsi qu'à nos physiciens : Isabelle Braud (pour son savoir, sa gaieté et sa culture), Jonathan Vermette et Paul-Ludovic Karsenti (un patenté hors pair à l'humour toujours plus affûté). Je tiens particulièrement à remercier Jo, qui, de nature curieuse et enthousiaste, a toujours pris (beaucoup de) son temps pour répondre à mes questions (et m'en

poser bien plus). Son air de scientifique émerveillé, ses Joes et ses compliments déplaisants ont toujours eu soin d'égailler nos journées.

J'adresse de sincères remerciements à tous les professionnels de recherche du CCM (Génie, UdeS). À Irène et Charles, qui ont été les premiers à m'initier à la technique du MEB, mais aussi à Stéphane, qui à eux trois, m'ont offert leur soutien constant pour le plus grand malheur des appareils. C'est aussi grâce à eux, ainsi qu'à Sonia, que j'ai pu découvrir de nouvelles techniques d'analyse. Je préciserai pour finir que ça n'a pas été qu'un lieu de travail, mais c'est bien avec un esprit familial que la science avance dans ce petit local.

Évidemment, rien n'aurait pu être possible sans le soutien inconditionnel de ma famille (à ma mère, à Thierry, à mes grands-parents et à mon père), qui m'ont encouragé dans tous les moments.

Pour finir, sans pouvoir tous les nommer, je voudrais remercier les amis, d'ici et d'ailleurs, en particulier tous mes colocataires (Christelle, Hugo, Thomas, Vivien, Valérie, Céline, Léo et Laure, Zackary, Rico et Max), qui ont participé à rendre les journées toujours plus vivantes et agréables.

Finalement, j'aimerais remercier les organismes de subvention, sans qui ce travail n'aurait pu être possible, à savoir, l'Université de Sherbrooke, la Fondation Canadienne pour l'Innovation ainsi que les Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies.

# Table des matières

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>III</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>V</b>
<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES EQUATIONS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTERATURE.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 La Glace .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Les phases de la glace .....	7
1.1.1.1 Glace hexagonale .....	8
1.1.1.2 Et pourquoi l'eau? .....	9
<b>1.2 Revue de littérature.....</b>	<b>10</b>
1.2.1 La neige naturelle .....	10
1.2.1.1 Les aérosols naturels nucléants: noyaux de glace (IN) .....	13

1.2.2	Pouvoir nucléant des poussières minérales .....	14
1.2.3	Les glaces de laboratoire .....	18
1.2.3.1	Germes et cristallites .....	18
1.2.3.2	Des amorphes aux cristallins .....	22
1.2.3.3	La glace suit-elle la MSZ? .....	27
<b>CHAPITRE 2 CONCEPTS THEORIQUES .....</b>		<b>30</b>
<b>2.1</b>	<b>Thermodynamique des transitions de premier ordre .....</b>	<b>31</b>
2.1.1	L'équilibre entre deux phases : les limites de transitions.....	31
2.1.2	Sursaturation : Déplacement P, T constant .....	33
<b>2.2</b>	<b>Phénomènes de surface .....</b>	<b>33</b>
2.2.1	Taux d'impact moléculaire.....	34
2.2.2	L'adsorption .....	35
2.2.2.1	Dynamique d'adsorption .....	35
2.2.2.2	Point de vue cinétique .....	36
2.2.3	La diffusion .....	37
2.2.4	La désorption.....	38
2.2.4.1	Quelques remarques .....	39
<b>2.3</b>	<b>Théorie classique de la nucléation et mouillage.....</b>	<b>39</b>
2.3.1	Énergie et tension de surface.....	40
2.3.1.1	La tension de surface pour les liquides .....	40
2.3.1.2	L'énergie de surface des solides.....	42
2.3.2	Le mouillage.....	43
2.3.3	Nucléation Homogène.....	44
2.3.4	Nucléation hétérogène.....	46
2.3.4.1	Nucléation Hétérogène de surface et Hétérogène assistée .....	48
2.3.5	Quelques remarques sur la théorie de la nucléation .....	49
<b>2.4</b>	<b>Croissance cristalline .....</b>	<b>51</b>

2.4.1	Le modèle TLK .....	51
<b>2.5</b>	<b>Diagramme de morphologies.....</b>	<b>60</b>
2.5.1	Techniques de déposition .....	62
2.5.2	Zones de morphologies distinctes .....	62
2.5.2.1	Zone 1 : faibles températures .....	62
2.5.2.2	Zones de transition .....	64
2.5.2.3	Zone2 : croissance contrôlée par la diffusion de surface .....	65
2.5.2.4	Zone3 : diffusion dans le volume.....	66
2.5.3	Évolution de la morphologie .....	67
<b>CHAPITRE 3</b>	<b>TECHNIQUE EXPERIMENTALE ET PROTOCOLE .....</b>	<b>68</b>
<b>3.1</b>	<b>À la recherche d'une résolution atomique .....</b>	<b>69</b>
3.1.1	Principe d'obtention d'une image .....	69
3.1.1.1	Signaux émis .....	70
3.1.1.2	Signaux utilisés .....	72
3.1.1.3	Obtention du contraste .....	72
<b>3.2</b>	<b>Les altérations des images .....</b>	<b>73</b>
3.2.1	Les aberrations dues au confinement du faisceau .....	73
3.2.2	Les dommages dus au faisceau .....	75
3.2.2.1	L'ionisation de l'eau et du substrat .....	75
3.2.2.2	L'effet de charge .....	78
<b>3.3</b>	<b>Les conséquences du haut vide.....</b>	<b>79</b>
3.3.1	MEB à pression variable : MEB-PV .....	79
3.3.2	Le MEB-VP cryogénique et la plage d'expérimentation .....	80
<b>3.4</b>	<b>Considération des paramètres expérimentaux .....</b>	<b>82</b>
3.4.1	Processus thermiques .....	82
3.4.1.1	Chaleur dégagée par condensation solide ou prise par sublimation.....	82

3.4.1.2	Chaleur dégagée par cristallisation .....	85
3.4.2	Protocole expérimental.....	85
<b>CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>		<b>88</b>
<b>4.1</b>	<b>Caractérisation des substrats et de l'eau déposée .....</b>	<b>88</b>
4.1.1	Substrat mouillant minéral, le mica.....	89
4.1.2	Substrat 'peu mouillant' métallique, l'or .....	91
4.1.3	Eau déposée.....	92
<b>4.2</b>	<b>États préliminaires, le recouvrement partiel .....</b>	<b>92</b>
4.2.1	Attentes générales .....	93
4.2.2	Recouvrement partiel du mica.....	94
4.2.2.1	Aspect de la glace sur le mica .....	96
4.2.2.2	Impacts du substrat minéral : effets de la muscovite .....	107
4.2.3	Recouvrement partiel de l'or.....	116
4.2.3.1	Aspect de la glace sur l'or .....	118
4.2.3.2	Impact du substrat métallique : effets de l'or.....	130
4.2.4	Conclusions et discussions sur les dépôts de glace sur l'or et le mica.....	134
<b>4.3</b>	<b>Les films épais.....</b>	<b>140</b>
4.3.1	Attentes générales de la morphologie des films épais.....	141
4.3.2	L'influence du substrat face à la température .....	144
4.3.3	Films épais cristallins (140 K - 180 K) .....	146
4.3.3.1	Morphologie des films cristallins.....	151
4.3.3.2	Analyse des films cristallins.....	153
4.3.3.3	Discussion sur les dépôts cristallins .....	159
4.3.4	Zone de transition (140 K-130 K) : films 'hybrides' .....	164
4.3.4.1	Morphologie des films hybrides.....	169
4.3.4.2	Traitement de données des films de transition .....	169
4.3.4.3	Discussion sur les films de transition .....	174

4.3.5	Films épais amorphes (100 K – 120 K).....	177
4.3.5.1	Les anomalies morphologiques à 120 K .....	180
4.3.5.2	Discussion sur les films déposés à 120 K .....	184
4.3.6	Les films amorphes (100 K – 110 K).....	186
4.3.6.1	Morphologie des films amorphes .....	186
4.3.7	Discussion sur les films amorphes .....	187
4.3.8	Remarque sur les tendances observées.....	190
4.3.9	Conclusions sur les dépôts épais de glace déposés entre 100 K et 180 K.....	192
4.3.9.1	Abrégé des conclusions tirées des observations sur les films épais .....	193
4.3.9.2	Conclusion générale sur les glaces épaisses de laboratoire.....	194
<b>CONCLUSION.....</b>		<b>196</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>199</b>
<b>A1. Théorie cinétique des gaz : Calcul des temps dépositions et épaisseurs.....</b>		<b>199</b>
<b>A2. Détails des résultats EDS des impuretés déposées sur les substrats .....</b>		<b>200</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>		<b>203</b>

## Liste des tableaux

Tableau 1 : SS obtenues par isotherme BET.....	26
Tableau 2 : Conditions de déposition correspondantes aux morphologies observées par Cartwright.....	28
Tableau 3 : Attentes des morphologies et localisations des premiers cristaux de glace. ....	93
Tableau 4 : Estimation des erreurs dues aux approximations des morphologies. ....	100
Tableau 5: Attentes et résultats des morphologies et localisations des premiers cristaux de glace. ....	135
Tableau 6 : Attentes des morphologies pour les films épais. ....	142
Tableau 7 : Tendances espérées lors de l'évolution de $S$ , $N_S$ et $SS$ en fonction de $T$ , $P$ et $d$ . ....	142
Tableau 8 : Conditions de déposition des films épais. ....	143
Tableau 9 : Tendances observées (films cristallins) pour $S$ , $N_S$ et $SS$ en fonction de $P$ , $T$ et $d$ . ....	159
Tableau 10 : Ratios $L_{\text{moy}}/L_{\text{ensevelissement}}$ entre 140 K et 180 K. ....	162
Tableau 11 : $SS$ (films cristallins) en fonction des températures. ....	162
Tableau 12 : Tendances observées (films de transition) pour $S$ , $N_S$ et $SS$ en fonction de $P$ , $T$ et $d$ . ....	174
Tableau 13 : Ratios $L_{\text{moy}}/L_{\text{ensevelissement}}$ entre 130 K et 140 K. ....	175
Tableau 14 : $SS$ (films de transition) en fonction des températures. ....	177
Tableau 15 : Tendances observées (à 120 K) pour $S$ , $N_S$ et $SS$ en fonction de $P$ , $T$ et $d$ . ....	184
Tableau 16 : Attentes et observations des morphologies pour les films épais. ....	192
Tableau 17 : Tendances espérées pour $S$ , $N_S$ et $SS$ en fonction de $P$ , $T$ et $d$ fixés. ....	192



## Liste des figures

Figure 1 : Bilan radiatif et propriétés radiatives des nuages. ....	2
Figure 2 : Diagramme de phase partiel de l'eau.....	7
Figure 3 : Flocons de neige agglomérés et irréguliers. ....	11
Figure 4 : Flocons de neige irréguliers et vieillis.....	12
Figure 5 : Résumé des résultats de nucléation de glace sur des particules minérales.....	16
Figure 6 : Diagramme de morphologie de Nakaya (adapté par Furakawa). ....	18
Figure 7 : Observations par microscopie de la croissance de glace sur des particules minérales.....	20
Figure 8 : Observations par microscopie de la croissance de glace sur du Cu et du K-feldspar. ....	21
Figure 9 : Observation par AFM de la croissance de glace à 110 K.....	23
Figure 10 : Observation par STM de la croissance de glace à 140 K. ....	24
Figure 11 : Observation par MEB de la croissance de glace à 190 K jusque 230 K. ....	25
Figure 12: Observation par MEB par Cartwright de films de glace déposés à 6 K. ....	29
Figure 13 : Étapes de déposition, nucléation et croissance d'un film par condensation.....	30
Figure 14 : Diagramme partiel de phase de l'eau.....	32
Figure 15 : Schéma descriptif des phénomènes de surface.....	34
Figure 16 : Diagramme d'énergie de physisorption (Lennard-Jones).....	36
Figure 17 : Schéma du potentiel d'une surface organisée.....	37
Figure 18 : Schématisation des tensions de surface sur une goutte .....	44
Figure 19 : Énergie libre de formation d'un germe en fonction de sa taille. ....	46
Figure 20 : Comparaison entre nucléation homogène et hétérogène. ....	48
Figure 21 : Géométrie d'un germe de rayon critique. ....	49
Figure 22 : Illustration schématique d'une surface. ....	52
Figure 23 : Sites d'incorporation sur une surface vicinale.....	53
Figure 24 : Croissance d'une surface prismatique de glace $I_h$ grâce à une nucléation 2D.....	55

Figure 25 : Propagation d'une dislocation en hélice lors de croissance de calcite. ....	56
Figure 26 : Taux de croissance des trois mécanismes de base. ....	57
Figure 27 : Croissance cristalline. ....	58
Figure 28 : Cristaux de glace de laboratoire. ....	59
Figure 29 : Diagramme de morphologie pour les films colonnaires fins (MSZ). ....	61
Figure 30 : Mécanisme de croissance de la Zone1. ....	63
Figure 31 : Mécanisme de croissance de la ZoneM. ....	64
Figure 32 : Mécanisme de croissance de la Zone2. ....	65
Figure 33 : Mécanisme de croissance de la Zone3. ....	66
Figure 34 : Signaux réfléchis générés lors des interactions (é)-spécimen. ....	70
Figure 35 : IMPF et profondeur d'échappement. ....	71
Figure 36 : Schéma des 3 aberrations. ....	75
Figure 37 : Dépôts partiels de glace altérée. ....	77
Figure 38 : Pression de vapeur de la glace en fonction de la température. ....	81
Figure 39 : Flux de chaleur au sein d'un film de glace. ....	83
Figure 40 : Conductivité et gradients thermiques. ....	83
Figure 41 : Coefficient de condensation en fonction de la température. ....	84
Figure 42 : Diagramme de morphologie (MSZ) comprenant ce travail. ....	87
Figure 43 : Caractérisation du substrat de mica muscovite. ....	90
Figure 44 : Caractérisation du substrat d'or. ....	91
Figure 45 : Aperçu d'une séquence complète de nucléation de glace sur le mica. ....	95
Figure 46 : Morphologies des cristallites de glace sur le mica. ....	97
Figure 47 : Schéma des deux morphologies de colonnes et leurs orientations observées sur le mica. ....	98
Figure 48 : Évolution du volume estimé des cristallites de glace sur la muscovite. ....	102
Figure 49 : Croissance de la surface prismatique d'une cristallite de glace sur la muscovite. ....	104
Figure 50 : Impact de la croissance des cristaux de Vague1 sur la localisation de la Vague2. ....	106
Figure 51 : Estimation de l'apport surfacique. ....	107
Figure 52 : Trois cycles de déposition/désorption sur le même substrat de muscovite. ....	109
Figure 53 : Observations en détails des sites préférentiels de la Vague1. ....	111
Figure 54 : Croissance de la Vague2 sur le mica. ....	113

Figure 55 : Survol d'une séquence de déposition de glace sur l'or à 183K.....	117
Figure 56 : Dépôts de glace sur l'or après environ 90 minutes.....	118
Figure 57 : Cristaux microniques et nanométriques de glace sur l'or.....	120
Figure 58 : Scénarios de nucléation liquide dans le domaine solide.....	122
Figure 59 : Schéma de comparaison des vitesses des flux surfaciques sur l'or et sur le mica.....	123
Figure 60 : Évolution de la glace sur l'or.....	125
Figure 61 : Distribution et évolution en volume des cristallites de glace sur l'or.....	127
Figure 62 : Évolution de la densité surfacique de cristaux de glace sur l'or par cm <sup>2</sup> . ....	128
Figure 63 : Cycles de déposition/désorption sur le même substrat d'or. ....	131
Figure 64 : Localisation des impuretés initiatrices de la nucléation de glace sur l'or. ....	133
Figure 65 : Vue globale des conditions de déposition investiguées.....	141
Figure 66 : Comparaison MEB des dépôts de glace sur l'or et le mica entre 120 K et 180 K. ....	145
Figure 67 : Résumé des observations par MEB des films cristallins. ....	147
Figure 68 : Dépôts épais de glace à 180 K, sur le mica et l'or.....	148
Figure 69: Dépôts épais de glace à 160 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	149
Figure 70 : Dépôts épais de glace à 140 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	150
Figure 71 : Dépôts de glace à 180 K sur le mica, exemple de la morphologie Vague3. ....	153
Figure 72 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 180 K. ....	155
Figure 73 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 160 K. ....	157
Figure 74 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 140 K. ....	158
Figure 75 : Résumé des observations des films de transition. ....	165
Figure 76 : Dépôts épais de glace à 140 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur (film de transition)..	166
Figure 77 : Dépôts épais de glace à 130 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	167
Figure 78 : Dépôts épais de glace de $2,7 \times 10^{-3}$ m d'épaisseur à 130 et 140 K sur l'or. ....	168
Figure 79 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 140 K (film de transition). ....	171
Figure 80 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 130 K. ....	173
Figure 81 : Processus moléculaires à l'origine de la structure et de la morphologie des films. ....	176
Figure 82 : Résumé des observations des films amorphes.....	179
Figure 83 : Dépôts épais de glace à 120 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	181
Figure 84 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 120 K (des nouveaux amas).....	183

Figure 85 : Dépôts épais de glace à 110 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	188
Figure 86 : Dépôts épais de glace à 100 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur. ....	189
Figure 87 : Tendances suivant T et P variables.....	191
Figure 88 : Diagramme de morphologie pour les glaces de laboratoires.....	195
Figure 89 : Analyse EDS du mica et d'une rainure.....	201
Figure 90 : Analyse EDS de l'or et ses impuretés.....	202

## Liste des équations

Équation 2.1 : Taux d'impact moléculaire de constituants gazeux sur une surface	35
Équation 2.2 : Temps de résidence moyen d'une molécule diffusant sur une surface	38
Équation 2.3 : Longueur de diffusion caractéristique d'un système adsorbat/substrat	38
Équation 2.4 : Loi de Kelvin	42
Équation 2.5 : Énergie libre nécessaire à la nucléation hétérogène	47
Équation 2.6 : Fréquence de nucléation hétérogène	48
Équation 2.7 : Taux idéal de croissance (et d'évaporation) d'un cristal	53

## Liste des abréviations

BET : Brunauer – Emmett - Teller

MEB : Microscope électronique à balayage

MSZ : Modèle des zones de structure (anglais : SZM)

SS : Surface spécifique (anglais : SSA)

TCN : Théorie Classique de la Nucléation (anglais : CNT)

# Introduction

Le bilan radiatif est un inventaire des énergies reçues et émises par la Terre et constitue un des principaux sujets des sciences atmosphériques et climatiques (Figure 1 a). Les flux énergétiques se font majoritairement grâce aux rayonnements incidents solaires et émis terrestres, à l'énergie thermique reliée aux cycles de condensation et d'évaporation de la vapeur d'eau (chaleur latente) et à la chaleur sensible (reliée aux turbulences). La répartition de ces flux (1,6) influent sur l'état de l'atmosphère tels sa température, ses courants atmosphériques, sa composition (nuages, réactifs chimiques et produits) ou encore sur les taux des réactions photosensibles. Les interactions lumière-matière, dans l'atmosphère et avec la surface terrestre, régissent ainsi les flux par diffusion, absorption, extinction et dissipation radiative (7). Ici, les effets liés à la surface de la Terre ne seront pas abordés : les interactions atmosphère-lumière et leurs conséquences motivent l'élaboration de ce projet qui a, au cœur, les glaces atmosphériques.

L'atmosphère comporte trois catégories de 'particules' pouvant influencer les flux radiatifs : les aérosols gazeux (composés chimiques connus pour initier l'effet de serre, réagir, se dissocier ou créer de nouvelles espèces réactives aux flux énergétiques ( $\text{CO}_2$ , CFC,  $\text{NO}_x$ ...)), les particules solides (biologiques, minérales, anthropologiques...) et l'eau. Les formes, tailles, densité en nombre ainsi que les états de phase de l'eau (liquide, gazeux ou solide) sont des paramètres cruciaux, déterminant les propriétés optiques de chaque composé ou particule. En plus de la complexité, déjà apparente, d'identifier les propriétés optiques propres aux aérosols et particules (due à leur chimie, aspect physique ou état de phase), les trois domaines se chevauchent rendant les mécanismes encore plus inaccessibles et méconnus. La vapeur d'eau, l'eau et la glace composent une grande partie de l'atmosphère, jouant les rôles non seulement de diffuseur, absorbeur... ainsi que réactif et support décuplant l'importance de ce composé face à la gestion (directe et indirecte) des flux. De plus, les conditions de pression, température et composition, menant à l'état observé (8) du système (solide, liquide, vapeur) dépendent

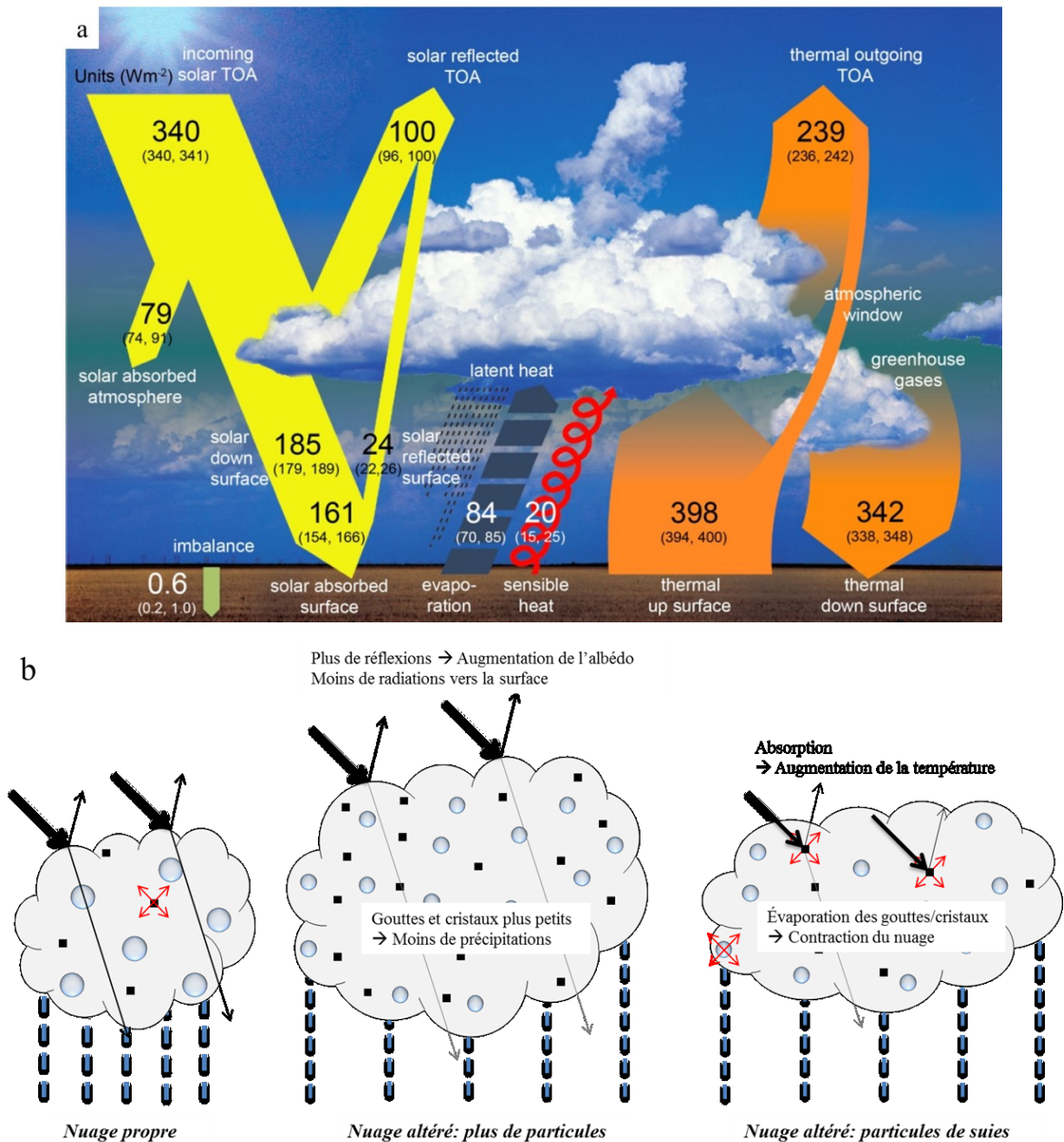


Figure 1 : Bilan radiatif et propriétés radiatives des nuages.

a) Estimations du budget énergétique annuel de la Terre pour le début du 21<sup>ème</sup> siècle (11). Les unités sont en  $\text{Wm}^{-2}$  et b) Schéma montrant les propriétés radiatives associées aux variations de composition (i.e. nature et quantité d'aérosols). Les cercles bleus représentent l'eau condensée où les cristaux de glace et les particules noires sont les particules solides aéroportées. Les flèches noires représentent les flux radiatifs solaires affectés par les nuages (dont l'épaisseur est représentative des importances relatives) et les flèches rouges représentent l'absorption des radiations et leur réémission par chaleur, inspiré du rapport IPCC 2007.



intrinsèquement de la répartition des flux lumineux et thermiques pouvant altérer considérablement les environnements locaux (Figure 1 b), en inhibant/stimulant la création de nuages, les précipitations, les réactions chimiques (9) menant à la modification des flux radiatifs (IPCC, 2007, IPCC 5<sup>th</sup> Assessment Report 2013). Ainsi, les incertitudes liées aux processus initiaux, entremêlés ou encore de réactions en chaîne et autoalimentées, sont sources d'erreurs dans notre compréhension des mécanismes globaux ainsi que pour les modèles climatiques.

L'eau sous toutes ses formes, joue un rôle fondamental, de par son omniprésence, grâce à son rôle de régulation des flux et des compositions. En particulier, les glaces atmosphériques se sont présentées d'importance cruciale dans la compréhension du domaine des sciences atmosphériques face à leurs capacités dépendantes de leur morphologie et nature chimique. Nous avons ainsi décidé d'orienter notre recherche sur l'étude de la morphologie des glaces de laboratoire afin de caractériser celles-ci et donner d'enrichir l'interprétation des études spectroscopiques de chimie hétérogène et des modèles de prédiction de climat (10).

## *But du projet*

Depuis plusieurs siècles (3,12), de nombreux laboratoires travaillent à comprendre les processus de chimie hétérogène atmosphériques et les propriétés radiatives de la glace grâce à des méthodes spectroscopiques. Nos connaissances sont vastes dans ces domaines et pourtant restent incertaines, incapables de prédire avec précisions les variations de climat qui en résultent ou même d'expliquer quantitativement les flux et effets observés.

Outre les raisons liées à notre manque de compréhension et de savoir, les interprétations des données spectroscopiques obtenues ajoutent aux incertitudes. En effet, bien que tous reconnaissent les glaces comme des substrats non homogènes (physiquement et chimiquement), les descriptions et traitements des résultats spectroscopiques (paramètres optiques ou rôle au sein des mécanismes réactionnels chimiques) supposent celles-ci comme étant atomiquement plats avec des épaisseurs définies et des surfaces uniformes. Néanmoins, nombreuses sont les études qui démontrent l'importance des propriétés morphologiques sur l'interprétation des propriétés chimiques et physiques, surtout lors des comparaisons entre les réactions sur glaces poreuses, cristallines ou encore sur la neige (13,14).

Le but de ce travail est ainsi l'obtention d'un diagramme de morphologie des films de glace, dépendant des conditions expérimentales de déposition communément utilisées, ayant pour dessein d'améliorer les interprétations spectroscopiques de chimie hétérogène. Mieux appréhender l'effet de la nature des substrats de glace est l'idée centrale de cette thèse. Ce travail vise à mieux cerner les impacts mécanistiques menant les morphologies des glaces observées (nucléation et croissance) en fonction des conditions de déposition.

Pour ce faire (et cela faisant la singularité de ce projet), nous avons décidé d'utiliser la technique de microscopie électronique cryogénique à balayage, permettant d'accéder aux plages de conditions utilisées dans la littérature ainsi qu'aux informations de topologie de surface qui font tant défaut dans ce domaine. Les films de glace étudiés, déposés par condensation de vapeur d'eau, explorent les plages de pression entre  $5 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-3}$  Torr et de température entre 100 et 183K sur des substrats minéraux (muscovite, nucléant couramment rencontré naturellement) et métalliques (or, substrat couramment

utilisé en spectroscopie pour ses propriétés réfléchissantes). Ainsi, grâce à l'observation de diverses étapes de croissance et de la morphologie des échantillons, nous tentons de répondre aux incertitudes liées aux mécanismes de nucléation et de croissance, aux influences du substrat et à la sensibilité de la morphologie aux conditions de déposition par condensation de vapeur.

Dans un premier temps, sera développée une revue de littérature afin d'apporter un contexte à cette étude et de situer le lecteur sur les avancées des décennies précédentes dans le domaine d'étude de la morphologie des glaces. Les propriétés de la glace, en particulier, la glace atmosphérique hexagonale constitueront un premier point avant d'explorer la littérature sur la neige naturelle et les glaces de laboratoire. Etant donné l'immensité de la littérature sur l'eau dans le domaine solide, ce chapitre s'oriente sur les études faites par microscopie, principalement électronique. Cette revue de littérature ne se veut pas exhaustive sur l'état des connaissances mais présente, de manière spécifique, la morphologie des neiges et aérosols naturels, ainsi que celle des glaces de laboratoires.

Le deuxième chapitre sera un rappel concis des notions théoriques nécessaires à l'interprétation des observations faites. Les concepts de base de la thermodynamique, de la théorie cinétique des gaz, de la théorie classique de la nucléation et de la croissance y sont développés. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation du diagramme de morphologie de Thornton, établissant l'aspect des films épais en fonction uniquement des paramètres de déposition.

S'ensuit un chapitre dédié au dispositif expérimental, ses limitations et son impact sur les dépôts, ainsi que un survol des conditions de déposition.

Pour finir, le quatrième chapitre rapporte les observations faites lors des dépôts, ainsi que les analyses, l'interprétation des comportements observés et les hypothèses émises quant aux mécanismes impliqués dans la nucléation et la croissance, contrôlant les morphologies des films de glace. Deux thèmes sont distinctement traités : les films dont le recouvrement du substrat est partiel (observations des cristallites individuelles), qui révéleront les phénomènes de nucléation, et les films de quelques millimètres d'épaisseur, permettant de déduire les processus de croissance.

# **Chapitre 1**

## **Revue de la littérature**

Comme décrit dans l'introduction, cette revue de littérature non exhaustive a pour but de donner un aperçu, au lecteur, des avancées faites dans le domaine de la morphologie des films de glace. Celle-ci est restreinte au matériel utile à la mise en place du contexte de recherche et des résultats décrits plus tard dans ce manuscrit. Avec plus de cent ans de recherche sur les propriétés des glaces, nos connaissances dépassent largement ce qui est décrit ci-dessous et le lecteur pourra se référer aux articles cités afin d'approfondir les points dont il a soif de savoir.

Le premier paragraphe présente brièvement les phases de la glace et, en particulier, la glace hexagonale ainsi que quelques-unes de ses propriétés singulières. S'ensuivra une revue de littérature sur la neige naturelle et les glaces de laboratoire.

### **1.1 La Glace**

La glace est un solide moléculaire, dont la cohésion est assurée par des ponts H. C'est le seul composé, sur Terre, retrouvé sous ses trois états (gazeux, liquide et solide) et ses propriétés étonnantes, comme, par exemple, la diminution de sa masse volumique entre 4°C et 0°C, permet l'existence des icebergs et des calottes glaciaires océaniques.

Les prochains paragraphes font un survol des phases de la glace et principalement de la glace hexagonale ( $I_h$ ), ainsi qu'une rapide introduction aux particularités de ce solide singulier.

### 1.1.1 Les phases de la glace

L'arrangement moléculaire symétrique de l'eau obéit aux 'règles de la glace' ('ice rules')(15)) où chaque molécule a quatre hydrogènes voisins dont deux sont directement liés par liaisons covalentes (à environ 1 Å(16)) à un oxygène et celui-ci crée deux liaisons H (de longueur O--H  $\approx$  1,7 Å(17)) avec deux autres atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène, présentant ainsi, un arrangement tétraédrique.

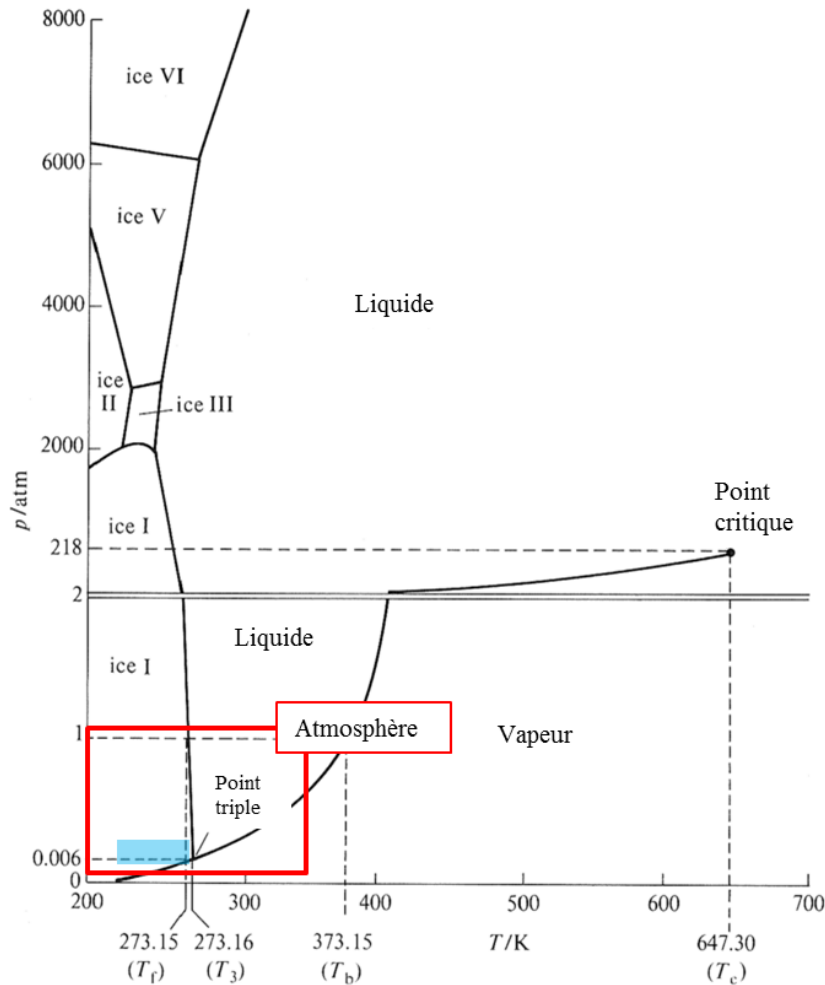


Figure 2 : Diagramme de phase partiel de l'eau.

Tiré de <https://www.printablediagram.com/>, traduit et adapté.

L'arrangement moléculaire tétraédrique peu compact (dans les conditions atmosphériques), est à l'origine de l'existence des nombreuses phases cristallines, permettant la 'fermeture' progressive de la structure sous des pressions plus importantes, réduisant les distances des liaisons H. La glace exhibe

ainsi de nombreuses phases cristallines et amorphes (Figure 2): au moins 15 phases cristallines (18), 3 phases amorphes, de nombreux points triples et un point critique (voire deux : l'existence de ce deuxième point critique (145K à 230 K,  $1,5 \times 10^5$  Torr à  $1,5 \times 10^6$  Torr (19–22)) est sujet à discussion depuis plus d'une trentaine d'années). La Figure 2 présente le diagramme de phase (P,T) partiel de l'eau, montrant la phase gazeuse, liquide et sept des phases cristallines. L'évolution des phases selon la pression est dictée par les changements de densité (plus la pression augmente, plus la phase cristalline a un faible volume molaire) alors que les changements liés à l'entropie se font selon l'axe de température (telles, par exemple, la solidification et la condensation). Les conditions qui règnent dans l'atmosphère (représentées dans le rectangle rouge) comprennent évidemment le point triple ainsi que les trois phases adjacentes. Sous la transition liquide-solide, représentée par la ligne quasi-verticale à 273,15K, il peut exister un domaine liquide métastable (appelé liquide surfondu, Zone bleue), où le liquide s'organise progressivement de façon tétraédrique jusqu'à la température minimale de 235K environ (limite de nucléation homogène ( $T_H$ )). Au sein de ce domaine stable existe une phase métastable, débutant sous 170 K depuis la déposition de la phase vapeur (23) : la glace cubique ( $I_c$ ), parfois observée dans l'atmosphère sous forme d'aérosols (24), mais jamais en tant que volume indépendant. Finalement, déposée sous forme de vapeur, la glace est hexagonale ( $I_h$ ) jusqu'à des températures sous 130 K à 136K où le film formé par condensation est amorphe de faible densité (LDA : Low Density Amorphous).

Le prochain paragraphe s'étend plus longuement sur la glace commune hexagonale, thermodynamiquement stable dans les conditions atmosphériques.

#### 1.1.1.1 Glace hexagonale

La glace hexagonale ( $I_h$ ) est la forme la plus stable thermodynamiquement sous les conditions retrouvées le plus fréquemment sur Terre, constituant la neige et la glace naturelles. Son réseau cristallin présente une symétrie à six axes, dont les atomes d'oxygène s'agencent suivant une rotation d'ordre 6 autour de l'axe cristallographique  $c$  et d'une translation le long de celui-ci (tel qu'on peut le voir sur les flocons de neige). La glace exhibe donc une géométrie hexagonale : le cristal thermodynamiquement le plus stable est la plaque hexagonale, exhibant majoritairement les faces basales (0001) et prismatiques (10-10). La forme 'de base' s'explique grâce à la minimisation de

l'énergie de Gibbs du cristal, présentant donc les énergies de surface les plus faibles (voir Chapitre II.3). Comme expliqué plus tard, les énergies de surfaces sont difficilement accessibles expérimentalement, et bien que  $\gamma_{\text{vap/glace}}$  utilisée (quelque soit la morphologie du cristal) est généralement comprise entre 99 et 109 mJ.m<sup>-2</sup> (25–27), certains obtiennent des valeurs beaucoup plus élevées ( $\gamma_{\text{vap/basal}} \approx 121$  mJ.m<sup>-2</sup> et  $\gamma_{\text{vap/prismatique}} \approx 128$  mJ.m<sup>-2</sup> (28)), introduisant des incertitudes de plus au sein de notre compréhension et des théories mécanistiques proposées. Quoiqu'il en soit, les cristaux de glace respectent les principes classiques de minimisation d'énergie où  $\gamma_{\text{vap/glace}} > \gamma_{\text{vap/liq}}$  et  $\gamma_{\text{vap/prismatique}} > \gamma_{\text{vap/basal}}$ .

### 1.1.1.2 Et pourquoi l'eau?

De par son omniprésence et la multitude de travaux publiés, on pourrait s'attendre à ce que l'eau soit un matériau bien connu et compris des scientifiques. Alors qu'effectivement, notre savoir augmente de jour en jour, l'eau reste un composé mystérieux. Globalement, plus de 70 anomalies ont été recensées, que ce soient des anomalies physiques (viscosité, diffusion, tension de surface...), thermodynamiques (capacité calorifique, chaleur de vaporisation...), de densité (transition liquide- $I_h$ , la température de 4°C...), de phase (débat sur un second point critique, température de fusion, ébullition haute...), et plus encore.

La question est à présent de savoir comment ces anomalies influencent la morphologie macroscopique de la glace, étant donné son importance sur les propriétés radiatives, suivant les conditions de déposition des glaces de laboratoires. Est-ce que l'aspect de la glace peut être comparé à celui d'un solide moléculaire classique ? Doit-on s'attendre à de nouveaux arrangements macroscopiques en fonction des conditions de déposition ? Nombreuses sont les publications, depuis le début du siècle dernier, qui ont tenté de répondre à ces questions en observant les glaces naturelles et les glaces de laboratoires afin de saisir les mécanismes de nucléation et de croissance menant à la multitude de morphologies connues. C'est ce que s'efforce de faire la revue de littérature ci-dessous, en ciblant précisément les glaces étudiées par microscopie.

## **1.2 Revue de littérature**

La suite de ce chapitre est une mise en contexte ciblée de la morphologie exhibée par les neiges naturelles puis par les glaces de laboratoires. Comme il a été énoncé plus tôt, il sera question d'observer les morphologies naturelles, leur nucléation (impuretés nucléantes) et leur croissance afin de pouvoir transposer et comparer ce savoir aux glaces de laboratoires.

### **1.2.1 La neige naturelle**

Lorsque les cristaux de glace parcourent leur chemin dans l'atmosphère jusqu'au sol, ils passent à travers divers environnements de température et sur- et sous-saturations. Ces variations d'environnements de croissance mènent à des formes très variées, de la plaque hexagonale basique aux formes ramifiées et dendritiques. Pour l'observation de celle-ci, les méthodes optiques et électroniques (en mode cryogénique) se sont démocratisées depuis plus de 70 ans afin d'étudier les formes, agglomérations, évolutions au sein du manteau neigeux, la localisation des impuretés physiques et chimiques, les mécanismes de sublimation et enfin la nature des résidus obtenus.

En 1954, Nakaya a publié un livre sur l'observation des flocons naturels (29) et artificiels (30) : l'observation des cristaux, étudiés par microscope optique et lumière transmise, a révélé la complexité morphologique des limites internes et externes des particules gelées. De ces observations, Nakaya en a déduit que les flocons de neige sont créés individuellement dans l'atmosphère et tombent, soit de façon indépendante, soit collisionnent durant leur descente. Les irrégularités, asymétries (Figure 3 b), fontes partielles ou encore l'union de deux ou plusieurs particules (Figure 3 a) expriment alors le type d'environnement subi par les flocons.



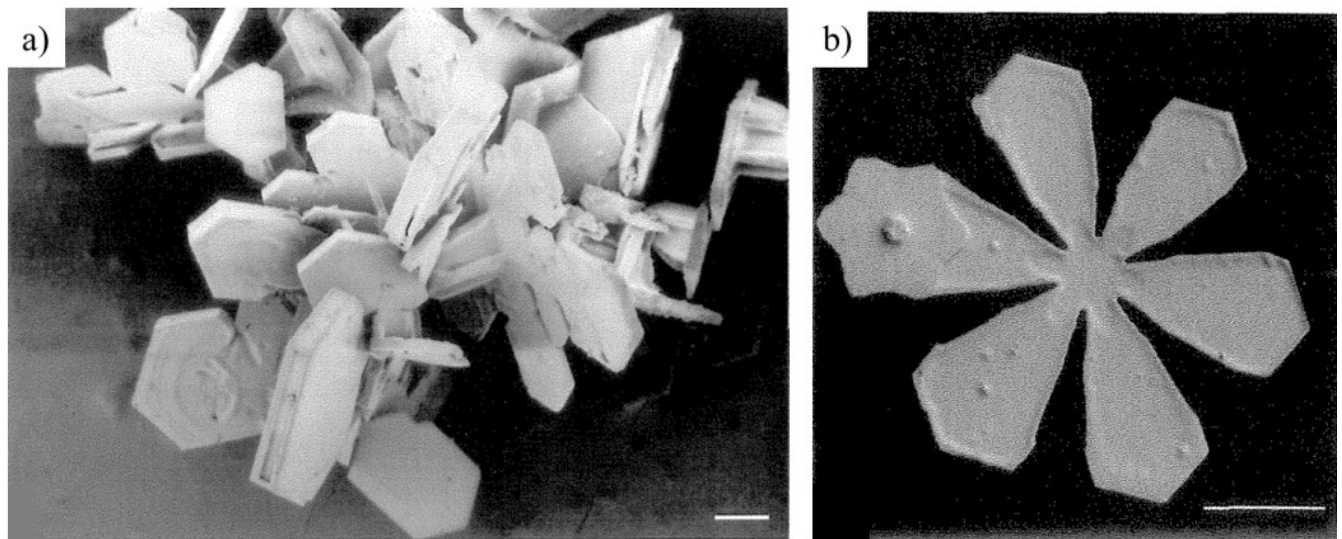


Figure 3 : Flocons de neige agglomérés et irréguliers.

Images MEB d' a) Amas de plaques hexagonales et c) nouvelle nucléation due au rattachement d'une nouvelle particule, les barres d'échelle représentent 0,2mm. Images extraites de Rango *et al.* (31)

Pour finir, Nakaya remarque que la base de tous les cristaux semble être un hexagone régulier (plus communément appelé 'plaque hexagonale'), qui, après leur croissance, arborent différentes morphologies (à double feuillets, dendritiques, à 12 branches, pyramidaux, en colonne...). Plus tard, la microscopie électronique (en particulier à balayage (MEB)) prend le pas sur l'observation de la neige, raffinant la compréhension scientifique sur le trajet parcouru durant la chute des flocons. Erbe *et al.* (2003) suggèrent que l'existence de plaques hexagonales sur des cristaux existants provient de la présence de courants de vent (Figure 7). Wergin *et al.* (1996) quant à eux, montrent l'utilité du cryo-MEB afin de visualiser la poly-cristallinité d'un flocon de neige (Figure 4 a), les agrégations et fusions (dus à un passage prolongé dans une tranche isotherme d'atmosphère entre  $-15^{\circ}\text{C}$  et  $-5^{\circ}\text{C}$  (31)) ou enfin la présence de givre (due au passage du flocon dans un nuage 'liquide') (Figure 4 b).

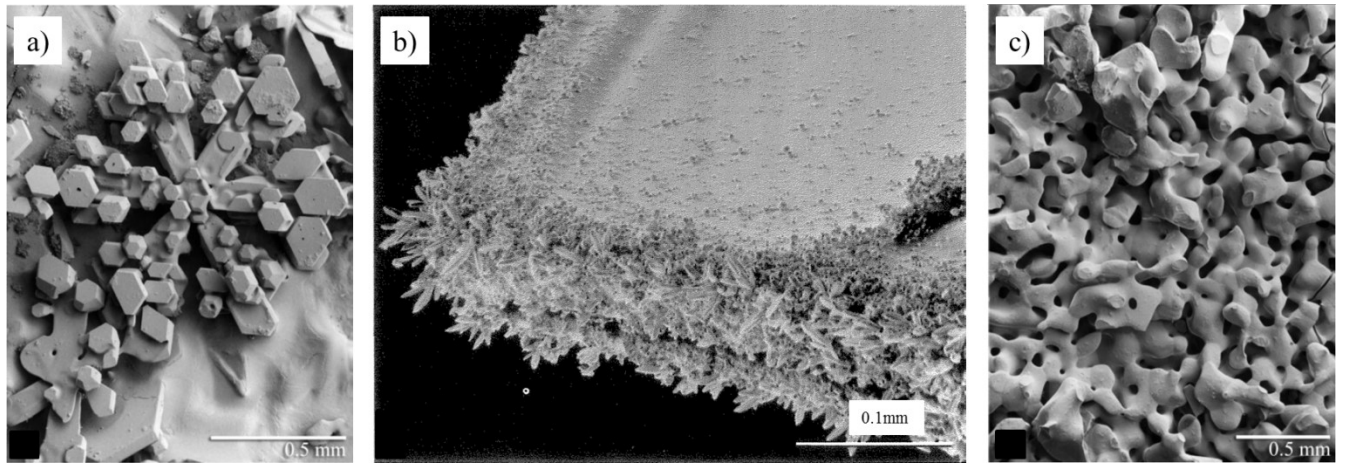


Figure 4 : Flocons de neige irréguliers et vieillis.

Images MEB de a) Dendrite hexagonale contenant nombreux cristaux irréguliers hexagonaux (tiré de Erbe *et al.* (32)), b) Givre poly cristallin sur le rebord d'une plaque hexagonale (tiré de Rango *et al.* (33)) et c) Film de cristaux vieillis (tiré de Erbe *et al.* (32)).

Au sol, la neige, soumise à des fluctuations de température, humidité, illumination et ensevelissement vieillit. Ce processus est appelé 'métamorphisme' et se caractérise par l'arrondissement des arêtes, la sublimation de fine couches de surface ainsi que de l'agréation des cristaux ensemble. Le mécanisme sous-jacent reste disputé mais, est supposé résulter des diffusions des joints de grains et de surface, menées par des changements de courbure près des joints de grains(34), encouragées par des variations de pression de vapeur(33) dans des conditions quasi-isotherme. L'évolution du métamorphisme est donc dû aux conditions micro-environnementales des cristaux. Ces couches neigeuses, n'ayant aucune ressemblance avec les cristaux initiaux, créent un continuum de cristaux fusionnés(32), indiscernables, dont les pores peuvent mesurer plusieurs micromètres de diamètre (Figure 4 c). L'évolution de la forme, au fur et à mesure de leur chute et au sol, a des conséquences drastiques sur le relargage d'impuretés chimiques (oxydes, molécules organique, sels...déposées en surface ou incorporées au sein de la glace) et physiques, influe sur les propriétés radiatives des flocons et du manteau neigeux ainsi que sur la surface disponible à l'adsorption et aux réactions chimiques.

Étant donné les drastiques changements de morphologie (survenant en quelques jours, voire heures à peine), la forme des cristaux est, de toute évidence, un paramètre fluctuant, ne pouvant servir à caractériser et comparer les masses grossières sans avoir à les définir dans leurs détails. Le caractère

descriptif est généralement la surface réelle (35,36) (appelée surface spécifique) des films de glace, exprimant la surface accessible dans un volume fixé. Afin d'estimer la surface spécifique (en  $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ , notée SS), la méthode utilisée la plus commune est celle de l'isotherme d'adsorption BET, bien que Taillander *et al.* (2007) aient aussi démontré l'efficacité de la tomographie à rayons X à ce sujet, en obtenant des résultats très similaires. Par isotherme BET, les résultats varient de plusieurs ordres de grandeur allant pour la neige fraîche (majoritairement composée de dendrites, plaques et colonnes givrées) de  $5 \times 10^2$  à  $2 \times 10^4 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  (37–40) (et une SS qui diminue suivant une loi de puissance inverse (41)) à  $3 \times 10^2$  à  $6 \times 10^2 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$  (42) pour de la neige vieillie de façon isotherme ou naturelle durant une dizaine de jours.

Ceci résume le travail pionnier (et encore cité et utilisé actuellement) sur l'observation de la neige naturelle et leurs environnements de croissance. En remontant le cheminement, il est intéressant de s'interroger, non plus sur les conditions de croissance, mais plutôt sur leurs conditions de nucléation. L'observation des cristaux individuels a ainsi révélé la présence d'impuretés solides au sein de la glace. Généralement situées au centre, ces impuretés sont crues initiatrices du cristal. Les paragraphes suivant feront donc états des particules solides ayant initié la nucléation, faisant abstraction des impuretés chimiques, des réactions atmosphériques, de leur influence sur la morphologie des manteaux neigeux ou encore sur la répartition des rayonnements (43–46).

### **1.2.1.1 Les aérosols naturels nucléants: noyaux de glace (IN)**

Les impuretés physiques (menant à la nucléation hétérogène, i.e. une aspérité qui, seulement de par sa forme, aide la nucléation de glace) constituent un sujet phare du domaine de chimie atmosphérique. Comme on le verra plus loin, la nucléation homogène est peu efficace dans les conditions du milieu naturel, d'où l'emphase mise sur l'étude des IN, leur composition, leur nature, leur provenance, leur abondance ainsi que leur efficacité.

Les particules aéroportées font parties des constituants de notre atmosphère et affectent le climat global de façon directe (interactions particules-lumière, supports et réactifs de réactions chimiques) et indirecte (affectent la nucléation et croissance de la glace). Dépendamment de leur taille (de la molécule au

millimètre), elles peuvent voyager à des altitudes et régions étendues, déterminant les variations de densité des IN et des particules de glace. Kumai (47), en 1951, se met à étudier les IN en faisant fondre des flocons sur une grille de MET (microscope électronique à transmission). Dans son cas, la majorité des IN trouvés sont de taille comprise entre  $0,05\mu\text{m}$  et  $0,15\mu\text{m}$ , et sont composés majoritairement de poussières minérales et d'argile (principalement du kaolin) ainsi que de particules carbonées. De façon plus générale, Murray *et al.* (2012) présente la contribution des différents types d'IN dans un nuage survolant des régions agraires. 50% des IN sont de nature minérale, un tiers sont des composés de déchets biologiques, un peu moins de 10% sont attribués à des sels tels le NaCl et KCl, et enfin moins de 5%, respectivement pour le carbone organique et les suies. Évidemment, les compositions varient en fonction des localisations et des altitudes : alors que Murray caractérise les IN minéraux composés de quartz, d'argile et de feldspaths, Eastwood *et al.* (2008), au-dessus du désert saharien, fait état de 50 à 65% de mica, le reste étant uniquement composé de quartz, kaolinite et calcite. Il est ainsi considéré que les IN solides sont ainsi composés de minéraux majoritairement, de particules biologiques, de particules carbonées et de sels.

Ce constat porte le sujet du prochain paragraphe : pourquoi retrouve-t-on, non seulement ce type d'impuretés mais en particulier, des impuretés minérales, constituantes entre 50% à 100% des IN ?

### **1.2.2 Pouvoir nucléant des poussières minérales**

Il a été établi plus haut que les impuretés ayant initié la nucléation font partie de catégories précises physiquement (par simple exclusion gravitationnelle) et chimiquement (minérales, carbonées...). Est-ce que toutes les particules solides (d'une zone définie) ont aidé à la nucléation de glace? Est-ce que 100% des particules minérales sont efficaces face à la nucléation? Était-ce dans les mêmes conditions?... Afin de répondre à ces questions (et ainsi entamer la discussion sur la nucléation et ses mécanismes), est défini un facteur appelé 'pouvoir nucléant'. Celui-ci est purement qualitatif et comparatif, décrivant les particules et composés favorisant la nucléation de glace suivant les conditions de déposition. Pruppacher & Klett (48) ont ainsi énoncé quatre grands principes pour les particules minérales, tirés des déductions expérimentales et de concepts théoriques, afin de prévoir le pouvoir nucléant des aérosols. L'IN minéral doit être : 1- non soluble dans l'eau, 2- présenter une épitaxie entre la surface exposée et

celle de la glace (l'importance de ce point est largement débattu dans la littérature (49–52), l'existence de défauts au sein de la maille cristalline du substrat étant l'hypothèse la plus largement acceptée aujourd'hui afin d'initier la cristallisation), 3- posséder des sites actifs et 4- leur diamètre doit être plus grand que  $0,1\mu\text{m}$  (pour une meilleur efficacité car la probabilité de sites de nucléation est grande). Néanmoins, le respect de toutes ces consignes ne statue pas des efficacités présentées dans la littérature, encore moins des vastes écarts pour un même composé (53). D'autres facteurs entrent donc en jeu comme, l'habilité chimique à créer des liaisons hydrogène avec la glace, la quantité de défauts, les impuretés physiques et chimiques sur les IN (pour ne nommer que ceux-là). Le pouvoir nucléant est décrit comme propre au complexe spécifique (impureté-glace dans ce cas) mais beaucoup de conditions influencent la nucléation tel que l'environnement chimique (activation préalable) ou l'ensoleillement (création de nouvelles espèces en surface). Les études de laboratoire sondent cette propriété en immergeant des IN, préalablement caractérisés, dans une atmosphère contrôlée sursaturée de vapeur à des températures variables. Plus la glace est observée tôt dans le processus de déposition, i.e. plus la sursaturation est faible et la température chaude, plus l'IN est qualifié de 'bon nucléant'. Plusieurs IN sont comparés entre eux (leur capacité nucléante ainsi que leur caractéristiques chimiques et physiques) afin d'essayer de déterminer des règles de prédiction du pouvoir nucléant (tel qu'ont fait Pruppacher & Klett). Les résultats obtenus se présentent comme ci-dessous, où plusieurs IN minéraux ont été étudiés. Les graphes présentent des IN de taille variable (54,55) (Figure 5 a : particules sous-microniques et Figure 5 b : particules sur-microniques) et de composition variables (Figure 5 a, b, c). La courbe noire pleine représente la courbe d'équilibre entre le liquide surfondu et la vapeur alors qu'au-dessus de la ligne horizontale hachurée, c'est le domaine de la glace stable. Les différences de couleurs sont respectives de la composition minéralogique pour les deux premiers graphes: bleu, rouge et jaune représentent respectivement la kaolinite, montmorillonite et l'illite. Le troisième graphe présente, en plus des composés de quartz, calcite et muscovite. Pour rappel, l'efficacité d'une particule à nucléer la glace est meilleure si la sursaturation est faible et à haute température. Les particules minérales semblent globalement être de bon nucléants étant donné les faibles sursaturations nécessaires nucléantes. Cependant, la montmorillonite, kaolinite et muscovite présentent des ratios  $S_i$  (la sursaturation) (et  $RH_i$ , l'humidité relative) inférieurs à 1,1 (110%) (Figure 5 a, b, c) jusque des températures maximales de 260 K environ (Figure 8 b), et surtout pour des tailles de particules sur-microniques (Figure 5 b) (voir Chapitre 2 pour plus de détails théoriques).

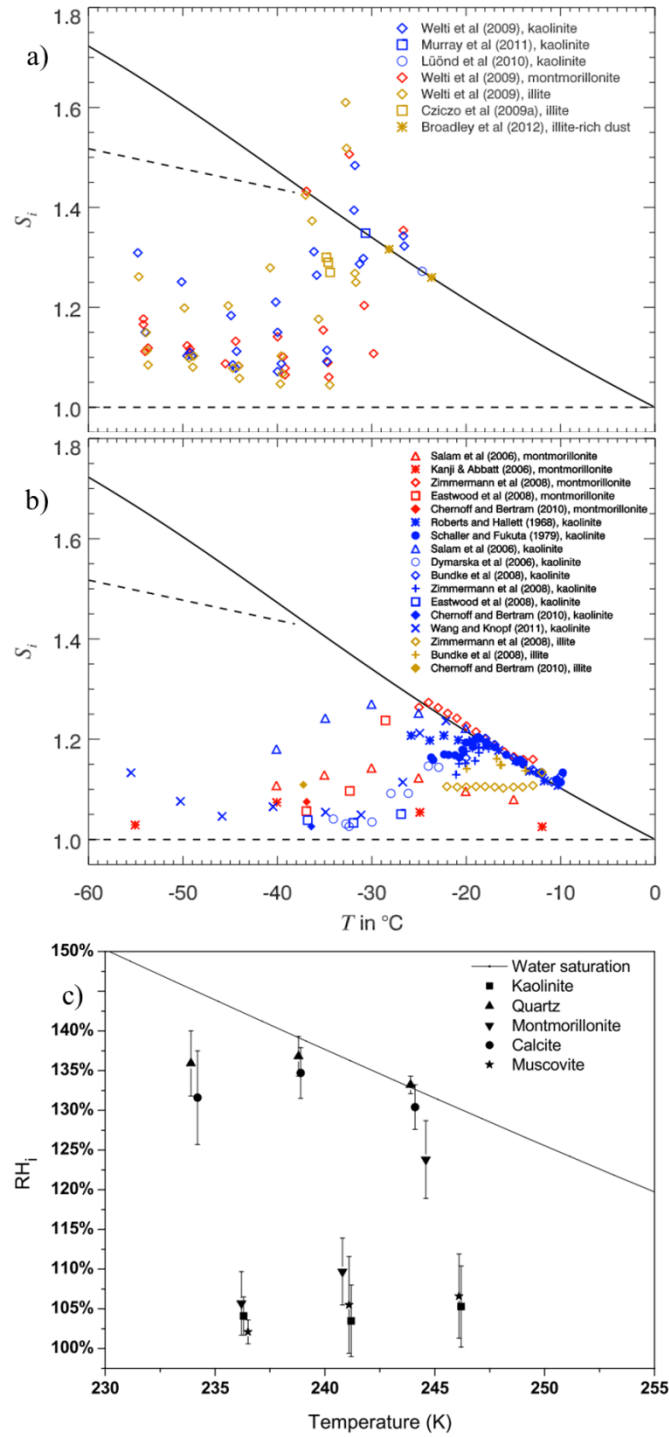


Figure 5 : Résumé des résultats de nucléation de glace sur des particules minérales.

a) Particules minérales sous-microniques (54) b) Particules minérales sur-microniques (54) c) Particules minérales dont muscovite (56). Les axes sont représentés grâce à la sursaturation  $S_i$  et l'humidité relative de l'eau ( $RH_i$ ).

Il est à remarquer les nombreuses disparités de résultats suivant les publications : la nucléation peut se produire à partir d'une sursaturation quasi-nulle jusque sur la courbe de saturation de l'eau et sur une large plage de température, prouvant le manque d'informations face aux mécanismes influençant les efficacités des IN sur la nucléation. Dans les cas présentés au-dessus, les résultats sont majoritairement obtenus grâce à des analyses spectroscopiques (infrarouge principalement, rayons X...). Bien que ces techniques soient très sensibles à la présence de glace, elles ne renseignent pas sur notre capacité à comparer cette glace de laboratoire, non seulement, à la neige naturelle mais aussi aux autres glaces de laboratoires déposées par faisceau moléculaire ou par condensation de la vapeur.

Les glaces de laboratoires diffèrent fondamentalement des glaces naturelles du fait de leur environnement : les mécanismes de croissance (et non de nucléation) qui en résultent sont ceux qui génèrent ou inhibent l'apparition des morphologies complexes. Dans la nature, le développement des flocons se fait par des processus de croissance limités par diffusion de vapeur. Il est cependant extrêmement difficile de recréer ces conditions pour l'étude de réactions chimiques ou pour l'observation des premières étapes de nucléation et croissance. Travailler sous vide et à faible température permet ainsi de ralentir et isoler les processus à étudier et permet l'utilisation de techniques d'analyse plus sensibles et pointues. Quelles sont les caractéristiques des glaces faites en laboratoire? À quel point peut-on simuler ou comparer les glaces de laboratoire et naturelles ? C'est le sujet du prochain paragraphe qui listera les études faites, par microscopie uniquement, entre 80 K et 230 K, essayant de mieux appréhender les mécanismes atomiques de nucléation et croissance sous ces conditions particulières.

Dans un premier temps, seront détaillées les influences des paramètres de déposition sur la morphologie des cristaux individuels (mimant les cristaux naturels) puis celles des substrats utilisés pour les glaces. Le but est d'essayer de relier les observations présentées ci-dessus traitant du pouvoir nucléant aux caractéristiques des substrats afin de déterminer les paramètres critiques de nucléation. Deuxièmement, les mécanismes de croissance seront explorés, entre 80 K et 230 K, sur des substrats métalliques, reflétant les conditions des études spectroscopiques. Pour finir, un court paragraphe sera dédié aux travaux effectués par Cartwright (57,58), explorant les morphologies des dépôts sous des conditions de

déposition interstellaires et associant leur morphologies à celles exhibées dans le diagramme de morphologie (voir Chapitre 2).

## 1.2.3 Les glaces de laboratoire

### 1.2.3.1 Germes et cristallites

#### 1.2.3.1.1 Influence des paramètres de déposition

Nakaya (30) ainsi que Magono & Lee (1966) (59) ont été les premiers à recréer les conditions environnementales en laboratoire, afin d'étudier l'expression morphologique de la glace en fonction de la sursaturation et de la température.

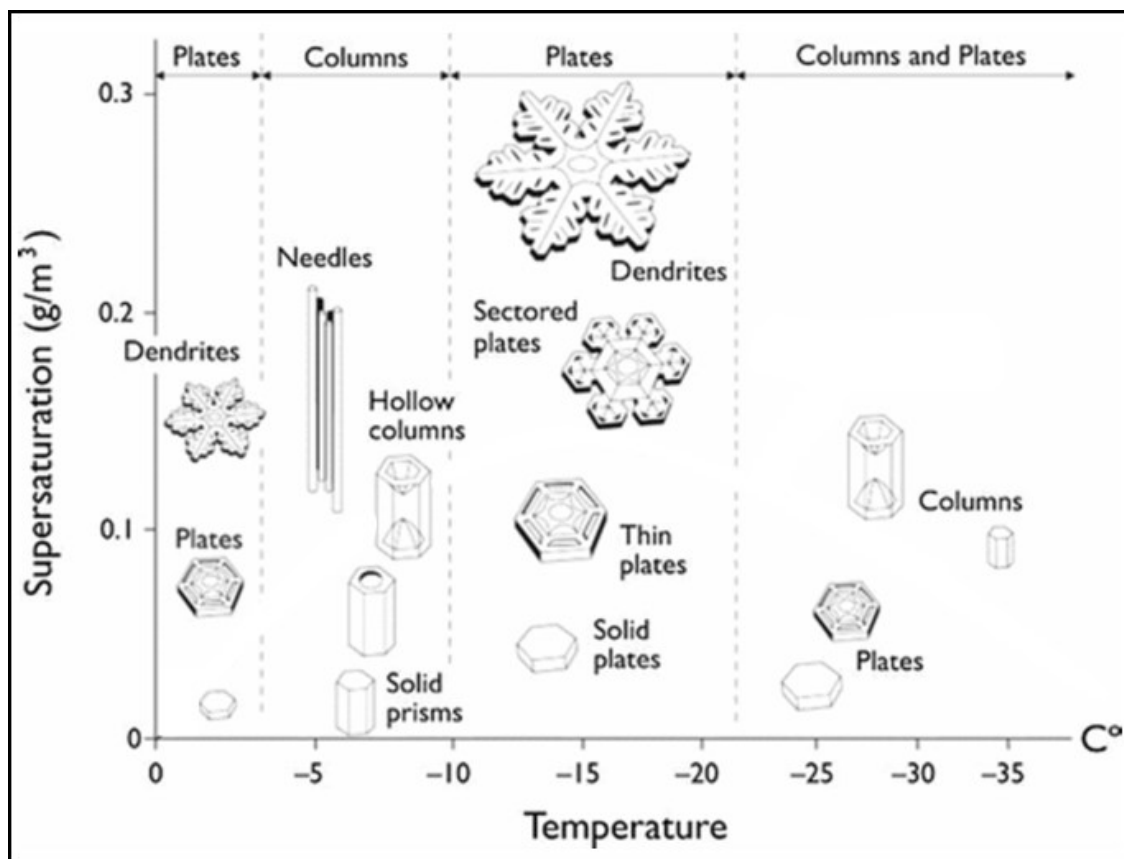


Figure 6 : Diagramme de morphologie de Nakaya (adapté par Furakawa). Cristaux crus dans une chambre sous vide placée sous un microscope optique, observés par lumière transmise, le support de la croissance est un poil de lapin, tiré de Bartels-Rausch *et al.* (60).



Ci-dessus, le fameux diagramme de morphologie de Nakaya (Figure 6) permet l'interprétation des environnements de croissance des flocons de neige naturels. Néanmoins, les vents, les agrégations, le gel ou encore la quantité de précipitation influencent grandement les morphologies, créant des irrégularités ne pouvant être décrites à partir de ce diagramme.

Comme il a été vu, la nucléation s'avère naturellement, majoritairement hétérogène, introduisant le substrat/IN comme un paramètre déterminant dans la morphologie des cristallites. Ainsi, au contraire du diagramme de Nakaya qui ne considère que les conditions environnantes, le prochain paragraphe ne se préoccupe que de l'effet du substrat sans égard pour les sursaturations allant de 0,2 à plus de 7.

#### **1.2.3.1.2 Influence des substrats**

Certains comme Eastwood (56), Wang (61) et Zimmerman (62,63) se sont concentrés à faire croître la glace sur des particules minérales de kaolinite, illite et montmorillonite (grâce aux déterminations précédentes des pouvoir nucléants). En exemple sur la Figure 7 a et b, une particule typique de kaolinite observée au MEB. Celle-ci, comme tous les minéraux argileux, est constituée de dizaines de milliers de feuillets dont les bords, très rugueux et accidentés, leur confèrent nombres de sites actifs, pouvant initier la nucléation de plusieurs germes simultanément (Figure 7 d à i). La glace (Figure 7 e et f, en bleu) nucléée, non pas sur le plan basal (en pointillé), mais sur les anfractuosités et les rebords (flèches) de la particule. Certaines études indiquent les terminaisons OH (61) des feuillets sont des sites potentiels de nucléation préconisés, plutôt que la correspondance entre mailles cristallines. Les sites spécifiques ne sont néanmoins pas identifiés et les distinctions entre sites nucléants physiques ou chimiques sont loin d'être résolus.

Après la croissance des germes sur l'impureté, les cristaux arborent des morphologies semi-sphériques facettées ou de colonnes hexagonales (Figure 7 c). À cette échelle, plus qu'un seul cristal (pouvant être poly-cristallin) est observé. La croissance des nombreux cristaux, sur la particule, a mené à la coalescence des germes : l'information quant aux sites actifs face à la nucléation est ainsi perdue dès quelques microns de diamètre.

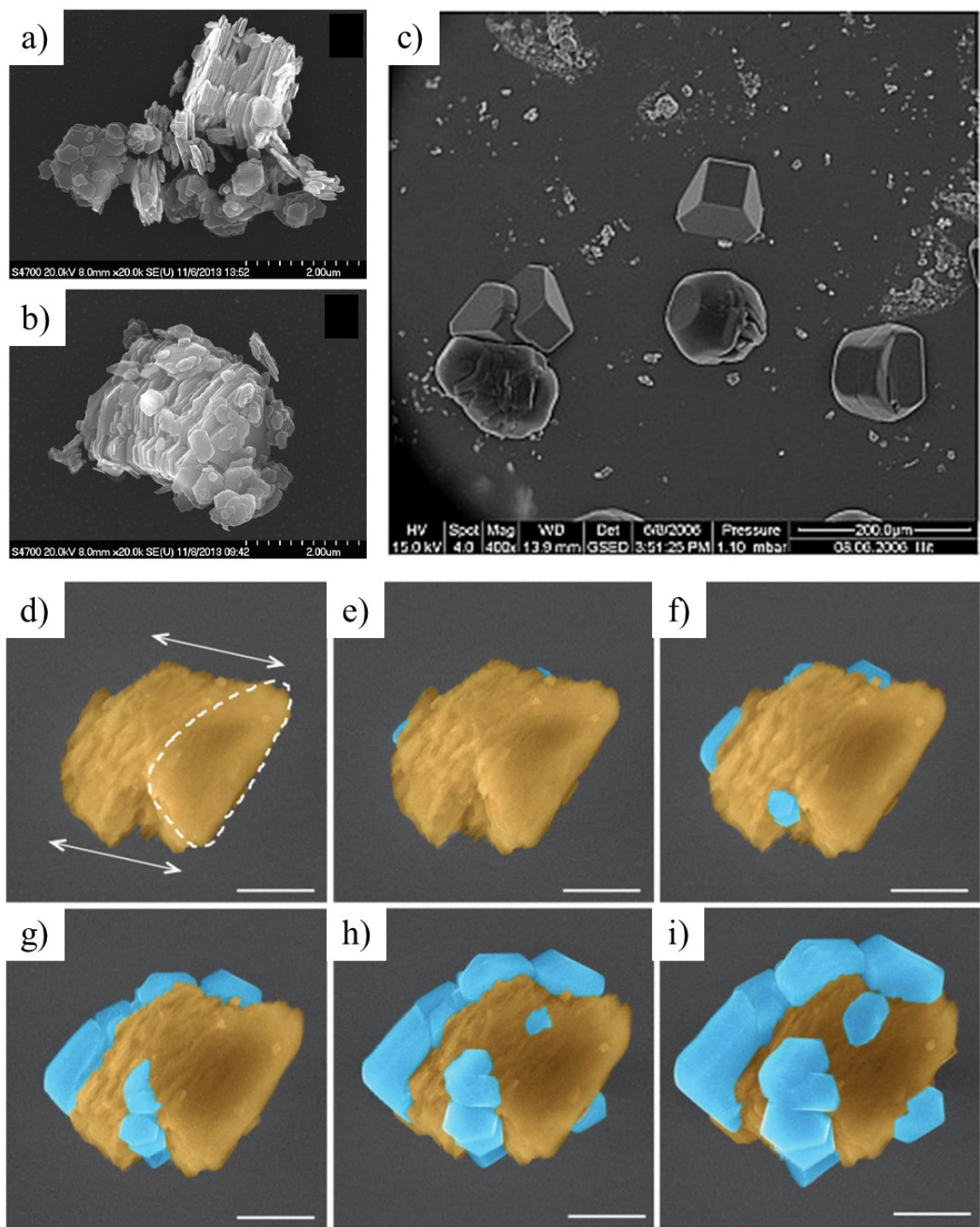


Figure 7 : Observations par microscopie de la croissance de glace sur des particules minérales. a-b) Particule de kaolinite, tiré de Wheeler *et al.* (65) c) Cristaux de glace initiés sur des particules d'illite, tiré de Zimmermann *et al.* (63) et d-i) Nucléation isotherme à 205 K et 124%RH, l'échelle représente 5μm. Tiré de Wang *et al.* (61).

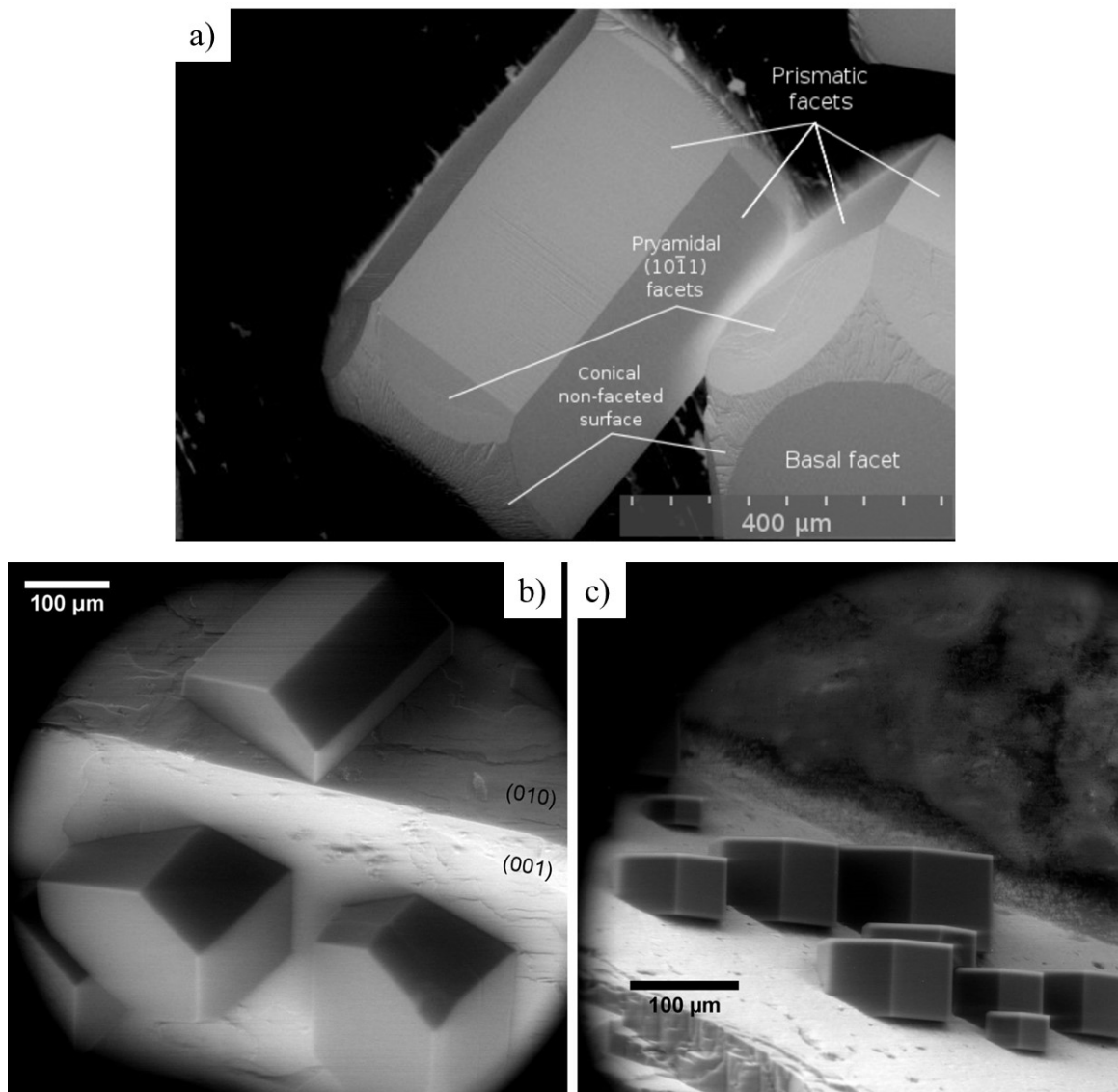


Figure 8 : Observations par microscopie de la croissance de glace sur du Cu et du K-feldspar.

a) Cristaux de glace crus sur substrat de Cu à 228 K et 716% RH durant 12 minutes, tiré de Pfalzgraff et al. (64) b) Orientations préférentielles des cristaux de glace nucléés sur un substrat de K-feldspar à 241 K (sur les surfaces {001} et {010}) et c) 244 K (surface {001}), tiré de Kiselev *et al.* (66).

Il présente ainsi la morphologie d'un monocristal cru sur une surface de cuivre (Figure 8 a) : les colonnes hexagonales, exhibent les faces basales, prismatiques, pyramidales et coniques non facettées, et représentent 20 à 50% des morphologies et le reste étant composé d'agrégats poly-cristallins. Les orientations sur le substrat sont présentées telles que (majoritairement) l'axe  $c$  de la glace est parallèle au substrat, exprimant une interface  $\{10\bar{1}0\}$ -Cu. La deuxième orientation possible est l'inclinaison de la face basale entre 60° et 80° face au substrat.

Étant donné la complexité associée au phénomène de nucléation sur une particule accidentée, compliquant les interprétations, Pfalzgraff *et al.* (64) ont fait croître des cristaux de glace sur un substrat plat, métallique. Cette année, Kiselev *et al.* (2017) (66) ont établi l'origine des orientations des monocristaux de glace sur un substrat minéral, le K-feldspar. Partant des deux constats suivant: les cristaux de glace présentent les mêmes orientations sur les faces  $\{010\}$  et  $\{001\}$  du feldspar (Figure 8 b et c); et les axes  $c$  de la glace et du feldspar sont alignés alors que la face prismatique principale de la glace est parallèle à l'axe  $b$  du substrat. Ainsi, la face prismatique de la glace nucléée sur le plan  $\{100\}$  du K-feldspar. Afin d'obtenir cette orientation, des zones  $\{100\}$  sont présentes sur les faces  $\{010\}$  et  $\{001\}$  du minéral grâce aux marches, aux fissures et cavités, créant des substrats initiant la nucléation et contrôlant les orientations. Ils ont pu confirmer leurs résultats expérimentaux par des simulations atomiques, présentant le plan  $\{100\}$  comme hydroxylé et une correspondance de réseau quasi-parfaite avec le plan prismatique de la glace. Cela est extrêmement prometteur car, s'il est possible d'étendre ces conclusions aux autres minéraux possédant des réseaux cristallins proches des feldspars et de la glace, il devient possible de prévoir les orientations et morphologies des dépôts. Cependant, jusqu'à présent, la littérature ne présente pas plus de détails sur les mécanismes de nucléation de la glace sur les substrats minéraux et métalliques, restant un domaine à explorer.

En poursuivant la déposition, on laisse la thématique de 'nucléation' pour entrer dans l'étude des mécanismes de croissance des films de glace. Nombreux sont ceux qui relatent des caractéristiques morphologiques de ceux-ci grâce à l'interprétation des propriétés optiques, cristallines, de conduction, de diffusion... Néanmoins, peu se sont attelés à l'observation microscopique des films, principalement à cause de la fragilité du matériau face aux techniques microscopiques.

### **1.2.3.2 Des amorphes aux cristallins...**

#### **1.2.3.2.1 Les films amorphes**

Plusieurs se sont intéressés à la formation des films de glace amorphes (80 K (67), 100 K (68)). Ci-dessous, trois stades de déposition par condensation de vapeur d'eau sont étudiés par microscope à force atomique (AFM) à 110 K sur une surface d'or. Sur la Figure 9 b, la disposition aléatoire des

clusters (taches blanches d'environ 2 à 8 nm) est clairement visible. Leur croissance (Figure 9 c) mène à un film cotonneux, les clusters (d'environ 25 nm de diamètre) ont crûs par un processus balistique compétitif menant à la formation de cônes (voir Chapitre 2) constituant le film. Il est à noter que la microporosité (existence de pores dont la taille est inférieure à 2 nm), comme le présentent les études spectroscopiques et isothermes BET, n'est pas apparente sur ce film, probablement dû à la trop faible résolution présentée par l'image. Ainsi, les films déposés par condensation de la vapeur à faible température présentent de faibles densités allant de  $0,75 \text{ g.cm}^{-3}$  à 20 K à  $0,86 \text{ g.cm}^{-3}$  à 120 K (69). Ils sont constitués de nano-pores qui se combient au fur et à mesure de la chauffe jusque 120 K, où ils s'effondrent afin de donner un volume dense. La transition observée (en spectroscopie) à 120 K, a été attribuée à la destruction du réseau poreux menant à l'emprisonnement partiel de gaz adsorbés en surface (70).

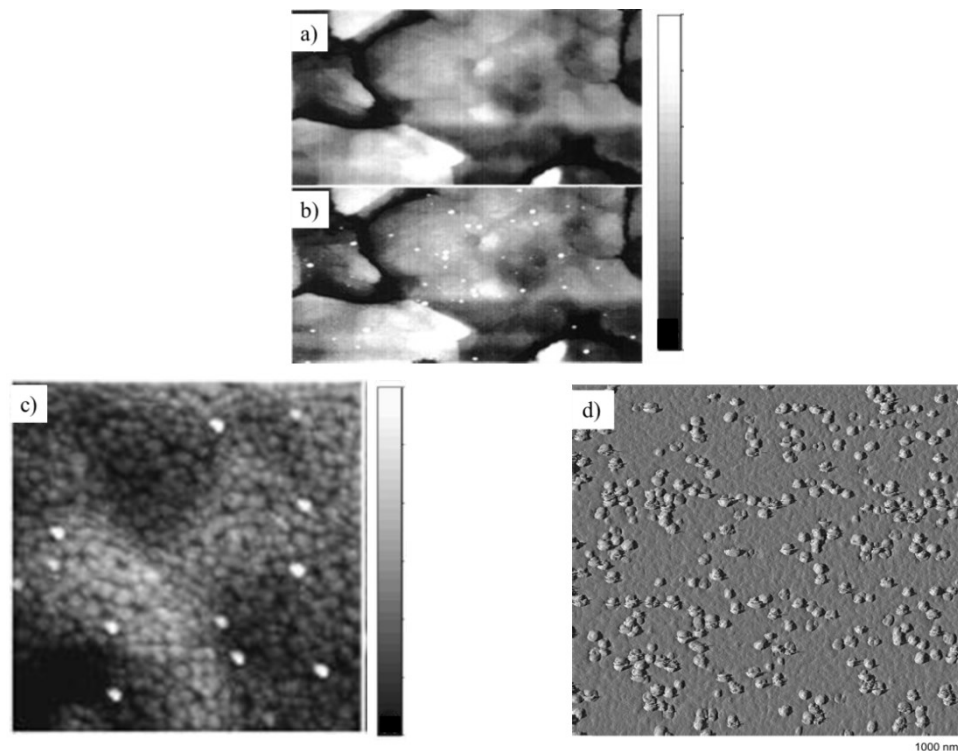


Figure 9 : Observation par AFM de la croissance de glace à 110 K.

Tiré de Donev *et al.* (67).  $1,5 \times 3,0 \mu\text{m}^2$  - a) Au(111) nu. b) Clusters d' $\text{H}_2\text{O}$  entre 2 et 8 nm (en blanc) après déposition à 110 K et  $7,5 \times 10^{-8}$  Torr (à sa droite, échelle linéaire du noir au blanc : 0 à 6 nm),  $1 \mu\text{m}^2$ , c) film de 14 nm d'épaisseur déposé à 108 K et  $7,5 \times 10^{-8}$  Torr (à sa droite, échelle linéaire du noir au blanc : 0 à 3 nm) et d) Tiré de Thürmer & Bartlet (71), film de 6 nm d'épaisseur déposé à 120 K sur un substrat Pt(111) observé par AFM.

L'effet morphologique de cette transition reste incertain, et la seule image à notre connaissance, est celle extraite d'une présentation orale de Thurmer & Bartlet (71), non commentée et restant non publiée jusqu'à présent (Figure 9 d). Celle-ci présente un dépôt de glace étudié par AFM de 6 nm d'épaisseur, où des amas, de quelques dizaines de nanomètres, croient sur le film de glace quasi-planétaire sous-jacent. En ce qui concerne la déposition par condensation de la vapeur, il est considéré qu'en dessous de 130 K (72) (température du substrat), les dépôts sont totalement amorphes, d'où il est considéré obtenir une morphologie telle que montrée sur la Figure 9 c. Entre 130 K (73) jusque 135 K (74) - 136 K (75) (où se situe la température de cristallisation), le pourcentage de cristallinité augmente progressivement jusqu'à l'organisation complète du réseau vers 140 K.

#### 1.2.3.2.2 Les films cristallins

À des températures frôlant la température de cristallisation et plus chaudes, soit pour 130 K (76), 140 K (77), 145 K (78) et 150 K (68), le film exhibe des arêtes, révélatrices d'un réseau (partiellement) organisé.

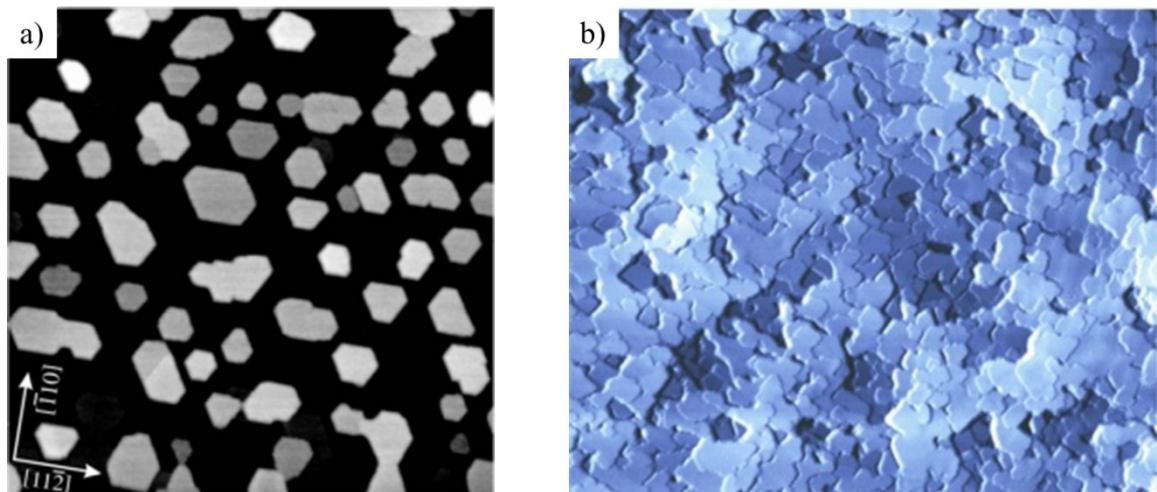


Figure 10 : Observation par STM de la croissance de glace à 140 K.

a) Glace nucléée sur un substrat de Pt(111) à 140 K et  $P \approx 1 \times 10^{-8}$  Torr, observée par STM. L'image de (500x500 nm) montre des cristallites de 50 à 100 nm de largeur, environ 3 nm de hauteur (77) b) Film de glace de 20 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de Pt(111) à 140 K, observé par AFM (78).

La déposition sur un substrat de platine Pt(111), couramment utilisé pour les analyses spectroscopiques infrarouge ou par diffusion d'ions (79–81), fait apparaître des plaques hexagonales de quelques

nanomètres d'épaisseur, où le plan basal est parallèle au substrat et semble profiter de la nucléation hétérogène de surface comme sur l'or d'après les emplacements aléatoires (Figure 10 a). Thurmer a continué son étude sur les films de glace sur Pt(111) à 140 K et observe l'évolution et la dépendance des mécanismes de croissance et de la morphologie avec l'épaisseur (78). À 140 K, la cristallographie change deux fois avec l'épaisseur grandissante : les clusters croissent par nucléation de couche hexagonale et s'ensuit la coalescence et la croissance en spirale de glace cubique. Dès que le film atteint environ 20 nm, c'est la croissance de la glace hexagonale en double spirale qui devient dominante (Figure 10 b). Dans ce cas encore, la superficie des grains croît avec l'épaisseur : les phénomènes de nucléation ne se produisent que sur le substrat.

Avec l'augmentation de température (entre 190 K (14) et 200 K (14,82) à  $P_{H_2O} \approx 4 \times 10^{-2}$  Torr), l'épaisseur des films observés augmente jusque 50  $\mu\text{m}$ . Les cristaux ont une forme de plaques hexagonales entremêlées exposant des faces basales inclinées par rapport au substrat et de plusieurs micromètres de dimensions latérales (Figure 11). Leu et Keyser (82) tirent les mêmes conclusions de croissance des grains avec l'épaisseur grâce à des mesures par isothermes BET (même si les dépôts sont faits avec des sursaturations entre 30 et 160).

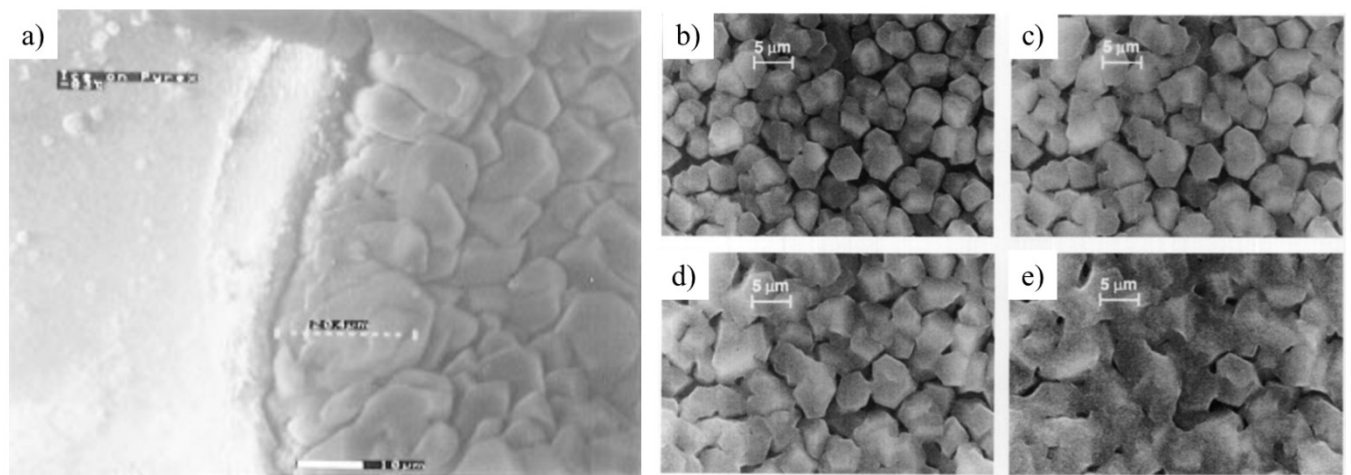


Figure 11 : Observation par MEB de la croissance de glace à 190 K jusque 230 K.

a) Glace déposée sur du pyrex à 190 K à  $4 \times 10^{-2}$  Torr, tiré de Leu *et al.* (14) et évolution d'un film de 5  $\mu\text{m}$  déposé à b) 180 K et chauffé à c) 215 K, d) 220 K et e) 230 K, tiré de Keyser & Leu (5).

Ci-contre est présentée l'évolution d'un film déposé 180 K et soumis à des recuits jusque 230 K (Figure 11 b, c, d et e). Les cristallites initialement bien définies à 180 K, s'arrondissent, s'entremêlent et créent



Tableau 1 : SS obtenues par isotherme BET.

La ligne pointillée représente la limite à partir de laquelle les conditions de déposition permettent de simuler la SS de la neige naturelle.

Température	Référence	Épaisseur (μm)	Pression de déposition (Torr)	SS (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
77K	Leu <i>et al.</i> (14)	2 – 10	4x10 <sup>-2</sup>	2x10 <sup>6</sup> – 4x10 <sup>6</sup>
85K	Keyser & Leu(5)	120 – 540	3x10 <sup>-2</sup>	2x10 <sup>6</sup> – 3x10 <sup>6</sup>
90 K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	1x10 <sup>6</sup> – 2x10 <sup>6</sup>
113K	Mayer <i>et al.</i> (83)	150	1x10 <sup>-4</sup>	4x10 <sup>5</sup> – 5x10 <sup>5</sup>
120 K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	2x10 <sup>5</sup> – 4x10 <sup>5</sup>
140 K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	9x10 <sup>4</sup> – 2x10 <sup>5</sup>
160 K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	3x10 <sup>4</sup> – 4x10 <sup>4</sup>
180 K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	1x10 <sup>4</sup> – 5x10 <sup>4</sup>
196K	Leu <i>et al.</i> . (14)	2 – 50	4x10 <sup>-2</sup>	2x10 <sup>2</sup> – 2x10 <sup>4</sup>
200 K	Keyser & Leu(5)	120 – 540	3x10 <sup>-2</sup>	1x10 <sup>5</sup> – 3x10 <sup>5</sup>
208K	Murray <i>et al.</i> (73)	22	4x10 <sup>-1</sup>	4x10 <sup>3</sup> – 5x10 <sup>3</sup>
210 K	Keyser & Leu(82)	< 20	3x10 <sup>0</sup>	7x10 <sup>3</sup> – 1x10 <sup>4</sup>
	Keyser & Leu(5)	120 – 540	3x10 <sup>-2</sup>	
220 K	Keyser & Leu(82)	< 20	3x10 <sup>0</sup>	5x10 <sup>3</sup> – 8x10 <sup>3</sup>
	Keyser & Leu(5)	120 – 540	3x10 <sup>-2</sup>	
230 K	Keyser & Leu(82)	< 20	3x10 <sup>0</sup>	2x10 <sup>3</sup> – 6x10 <sup>3</sup>
	Keyser & Leu(5)	120 – 540	3x10 <sup>-2</sup>	
Neige	Legagneux <i>et al.</i> (39)			10 <sup>2</sup> – 5x10 <sup>4</sup>
	Kerbrat <i>et al.</i> (84)			
	Taillandier <i>et al.</i> (85)			
	Picard <i>et al.</i> (86)			
<b>Pour comparaison</b>				
	Référence	Diamètre (longueur) des particules (μm)		SS (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Surface parfaite H <sub>2</sub> O	Calculs théoriques	--		6x10 <sup>0</sup>
Sable grossier	Pennell(87)	1x10 <sup>3</sup>		5x10 <sup>3</sup>
Épinette	Poots & McKay(88)	2x10 <sup>2</sup> à 1x10 <sup>3</sup>		2x10 <sup>5</sup>
Nanotubes de carbone	Birch <i>et al.</i> (89)	5x10 <sup>0</sup> à 3x10 <sup>1</sup>		4x10 <sup>6</sup>
NU-110E	Farha <i>et al.</i> (90)	--		7x10 <sup>7</sup>

un continuum poreux à 230 K, où les grains individuels deviennent indiscernables, tels présentés dans la Figure 7 c de neige vieillie.



Comme il est clairement remarqué, les films de laboratoire n'arborent pas les mêmes morphologies que les glaces naturelles (excepté lorsque les grains créent un film compact). Cependant, la légitimité des études faites en laboratoire provient de la correspondance des SS entre glaces artificielles et naturelles. Leu (14), Keyser (82), Mayer (83) et Murray (73) ont mesuré les SS des films déposés, dans des conditions de déposition équivalentes à celles précédemment observées. Les résultats sont listés ci-dessus dans le Tableau 1. Leu & Keyser (5,82) ont comparé les résultats des SS obtenues par isotherme BET à celle de la neige naturelle. L'augmentation de la SS avec la diminution de température provient des mécanismes de croissance menés par la diminution de la diffusion des molécules adsorbées face à la vitesse d'enfouissement (dès 160 K pour les conditions décrites). Comme exprimé plus haut, sans recréer la complexité morphologique naturelle de la neige et des nuages, l'ordre de grandeur de la surface accessible aux molécules réactives incidentes ou aux rayonnements est comparable.

Le dernier paragraphe est dédié au travail de l'équipe espagnole de Cartwright ayant fait des dépôts de glace sur substrat froid à 6K et observé par MEB. Bien que les conditions de déposition soient très distinctes des conditions atmosphériques, c'est la seule publication, à notre connaissance, où la glace observe des morphologies comparables à celles présentées dans le diagramme de morphologie de Thornton (91) (Structure Zone Model, MSZ, voir Chapitre 2).

### **1.2.3.3 La glace suit-elle la MSZ?**

Le diagramme de morphologie est un diagramme établi par Thornton dans les années 70, qui définit des plages de conditions de déposition menant aux morphologies arborées lors de dépôts d'oxydes et de métaux, par pulvérisation cathodique. La particularité apportée par son étude provient du fait que la nature chimique du composé déposé devient accessoire, et les mécanismes de croissance sont uniquement influencés par les conditions de déposition (dans ce cas, la température du substrat ainsi que l'énergie des molécules incidentes).

Dans le cas de l'eau, la méthode d'obtention de la vapeur est généralement la simple évaporation de celle-ci à température pièce. De ce fait, l'énergie des molécules incidentes suit une distribution de Boltzmann. Ainsi, afin d'observer plusieurs morphologies, Cartwright *et al.* (2008 et 2010) (57,58) ont

déposé des films sur de très grandes épaisseurs (allant jusqu'à 10 cm), modifiant la température du film, résultant en une incidence certaine sur sa morphologie. Les conditions sont résumées dans le Tableau 2. Bien que les substrats varient, les auteurs expliquent que ceux-ci n'affectent en aucun cas la morphologie des films à cause de leur épaisseur trop importante. Les conditions de déposition ainsi que les mécanismes de croissance restent cependant très flous, et les subtilités de variations des paramètres semblent influencer drastiquement les morphologies (Zone2/3, Zone1/M par exemple, Figure 12). Bien que cela ouvre la porte à considérer l'eau comme un composé classique, dont la morphologie peut être décrite (tels les oxydes, les métaux, les metalloïdes) uniquement grâce aux conditions de déposition, ces conditions et observations ne sont pas transférables aux méthodes généralement utilisées pour la déposition de glace par condensation de la vapeur.

Tableau 2 : Conditions de déposition correspondantes aux morphologies observées par Cartwright.

Zone	Morphologie	Mélange et pression	Température	Temps de déposition	Substrat
<b>1</b>	Cônes	H <sub>2</sub> O/He 7,5x10 <sup>-2</sup> Torr	6K	6sec	Ti
<b>M</b>	Allumettes	H <sub>2</sub> O/He 1Torr	6K	6min	Pt
<b>T</b>	Film plat	H <sub>2</sub> O 1Torr	6K	1sec	Cu
<b>2/3</b>	Cristallin	H <sub>2</sub> O 7,5x10 <sup>-2</sup> Torr	6K	15min	C
<b>S</b>	Éponge	H <sub>2</sub> O 7,5x10 <sup>-2</sup> Torr	6K – 80 K	83sec – 55sec	Cu
<b>1/M</b>	Transition 1/M	H <sub>2</sub> O 1Torr	6K	13min	Laiton

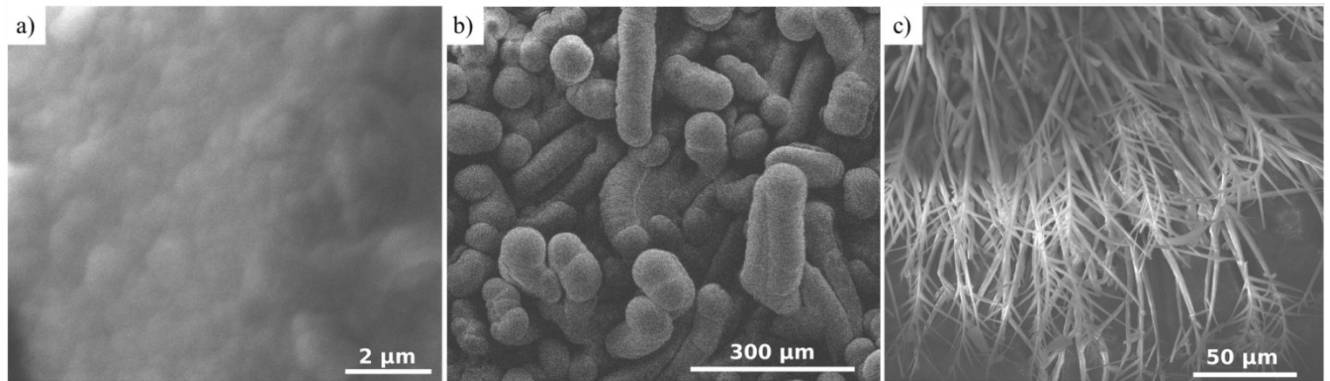


Figure 12: Observation par MEB par Cartwright de films de glace déposés à 6 K.

a) Glace de Zone1 déposée à 6 K sous  $P_{H_2O} = 7,5 \times 10^{-2}$  Torr ( $H_2O$ -He) durant 6sec sur un substrat de Ti,  
b) Glace de ZoneM déposée à 6 K sous  $P_{H_2O} = 1$  Torr ( $H_2O$ -He) durant 6min sur un substrat de Pt et c)  
Glace de Zone2/3 déposée à 6 K sous  $P_{H_2O} = 7,5 \times 10^{-2}$  Torr ( $H_2O$ ) durant 15 minutes sur un substrat de C.

En résumé, il a été présenté, d'un point de vu microscopique, les morphologies des glaces naturelles (collectées dans des environnements de températures minimales de 250 K), irrégulières et variables selon leurs conditions de croissance dans l'atmosphère, mais aussi au sol. Étant donné leur évolution constante et leurs multiples formes, le choix du paramètre morphologique caractéristique s'est porté sur la surface accessible (aux molécules réactives), donc la surface spécifique (SS). C'est cette grandeur qui est mesurée (grâce à des analyses d'isotherme BET) pour caractériser les dépôts de glace en laboratoire afin de simuler les glaces naturelles. Il est ainsi possible d'accéder à des SS similaires à celles observées dans le milieu naturel en exposant un substrat froid (jusqu'à 160 K) à des pressions de vapeur d'eau entre  $10^{-2}$  et 1 Torr. Finalement, les travaux de Cartwright concluent et portent les objectifs et motivations du travail actuellement présenté. Nos faibles connaissances et compréhension sur les mécanismes de croissance contrôlant les morphologies des films de glace sont criantes.

Nous avons donc pris pour objectif d'essayer de caractériser morphologiquement les films de glace dans des conditions transférables aux dépôts effectués dans les chambres sous haut-vide ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  Torr) et de faibles températures (100 K à 180 K).

## Chapitre 2

### Concepts théoriques

Dans la nature, le phénomène de transition d'un état gazeux à solide est omniprésent et ce, dans tous les domaines, qu'ils soient biologique, physique ou chimique. Cette transition de phase, appelée condensation, est extrêmement fréquente dans l'atmosphère et dans les milieux interstellaires, menant la vapeur d'eau à cristalliser lors de la formation des nuages et des films de glace.

Ce chapitre a pour but d'introduire les concepts théoriques de base nécessaires à la description de ce phénomène afin de pouvoir comprendre et asseoir les interprétations des résultats obtenus (Chapitre 4) sur des processus théoriques connus. Afin de constituer une unité de ce manuscrit, il ne sera traité que de la condensation d'une entité pure (i.e. la vapeur d'eau) sur un substrat froid.

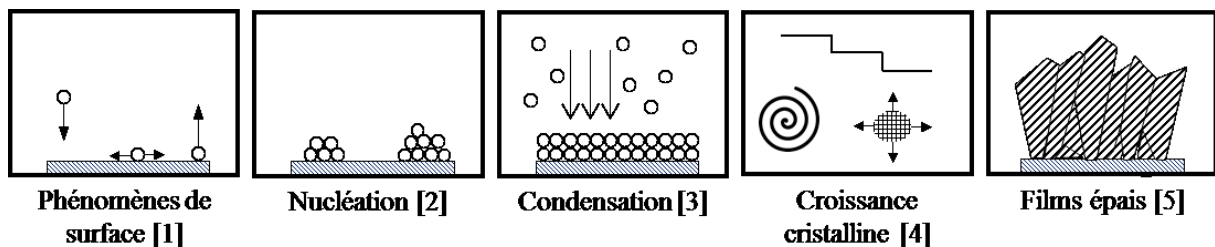


Figure 13 : Étapes de dépôt, nucléation et croissance d'un film par condensation.

Le Figure 13 ci-dessus exprime les étapes de dépôt d'un film de glace par condensation de vapeur et les principaux thèmes abordés dans chaque paragraphe. La première partie établit une vue d'ensemble du phénomène de transition de phase et, en particulier, de la condensation en fonction des conditions environnantes [3]. Bien que macroscopiques, ces concepts thermodynamiques seront utilisés afin de comprendre les processus atomiques d'adsorption [1], diffusion [1], désorption [1], nucléation

[2] et croissance de la phase solide [4]. Enfin, grâce aux notions introduites, le diagramme de morphologie (Modèle des Structures de Zones : MSZ) sera détaillé et expliqué [5].

## 2.1 Thermodynamique des transitions de premier ordre

La thermodynamique est un domaine bien vaste, expliquant les flux de matière, de chaleur ainsi que leur état. En ce sens, elle est la raison pour laquelle une phase condense et détermine les paramètres influençant l'existence et la stabilité des états de la matière. Ici seront présentées les transitions du premier ordre (dont fait partie la condensation), marquées par des discontinuités claires dans leurs grandeurs physiques entre les deux états. Le premier paragraphe établit les descriptions des frontières entre phase et le deuxième s'attèle aux transitions à température constante (identiques à celles effectuées dans nos manipulations).

### 2.1.1 L'équilibre entre deux phases : les limites de transitions

En premier lieu, il est nécessaire de pouvoir définir l'état d'un système thermodynamique. Pour cela, on introduit la notion de potentiel chimique ( $\mu$ ), exprimant l'état énergétique qui caractérise une phase. Deux idées phares façonnent le potentiel chimique d'une phase : sa tendance à la dispersion (provenant du *second principe* : un système tend spontanément vers un état plus désordonné) ainsi que ses interactions entre molécules (autrement dit son propre environnement provenant du *premier principe*). Le changement de potentiel chimique entre deux états (à température ( $T$ ) et pression ( $P$ ) constantes) représente donc l'énergie libérable lors d'une transition, d'où,  $\mu = \left(\frac{\delta G}{\delta n}\right)_{T,P}$  (avec  $G$ , l'énergie libre de la phase et  $n$ , son nombre de moles). Ainsi, il est possible de caractériser l'équilibre entre deux phases (dans le cas qui nous intéresse) vapeur-solide (dont les indices respectifs sont *vap* et *sol*) tel que :  $\mu_{vap}^{T,P} = \mu_{sol}^{T,P}$ . Celui-ci est très pratique en théorie pour comparer la stabilité relative entre deux phases. La relation qui établit le lien entre potentiel chimique et paramètres thermodynamiques est exprimée grâce à la relation de Gibbs, où l'énergie libre (libérable) égale à la somme de l'énergie thermique et mécanique ( $dG = -SdT + VdP$  (92), où  $S$  représente l'entropie et  $V$ , le volume). Comme à l'équilibre,

$\Delta G = 0$ , on obtient  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ , avec  $H$ , l'enthalpie. Chaque transition de phase du premier ordre est donc caractérisée par une différence d'enthalpie, d'entropie, de volume...propre. Dans le cas de la condensation par exemple, la frontière entre les états gazeux et solides, est représentée par l'équation de Clapeyron. En approximant la vapeur à un gaz parfait ( $V_g \sim \frac{RT}{P}$ ) et que le volume molaire du solide est négligé face à celui du gaz, l'équation précédente devient :  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{sublimation}}{RT^2}$ . En intégrant, supposant que l'enthalpie de sublimation ne dépende pas de la température, on obtient l'équation représentant la frontière (i.e. la courbe de coexistence,  $P(T)$  à l'équilibre, Figure 14) entre les phases solide et vapeur d'un diagramme pression-température (93) :  $P_2(T) = P_1 e^{-\frac{\Delta H_{sub}}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$ .

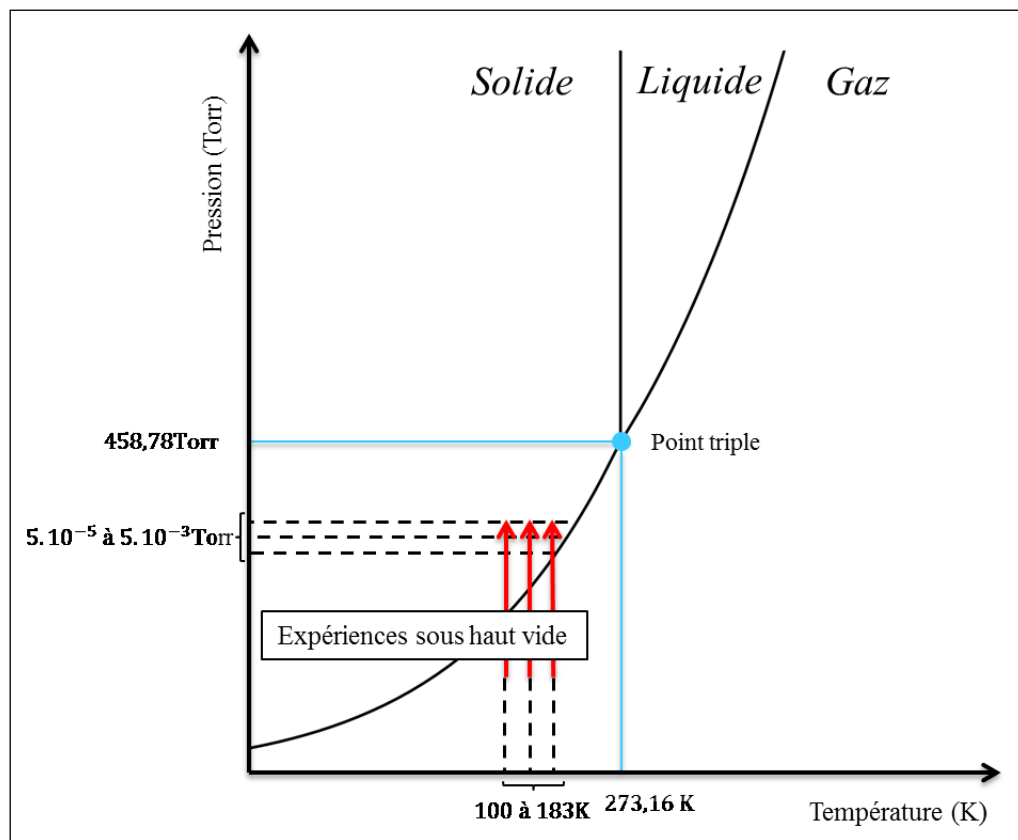


Figure 14 : Diagramme partiel de phase de l'eau.

Les courbes de coexistence sont en noir et les transitions effectuées sont représentées par des flèches rouges.

À présent, puisque les courbes de coexistence sont connues, le but est de prévoir le sens de la transition dans les conditions désirées.

### 2.1.2 Sursaturation : Déplacement P, T constant

Lors de la déposition de la glace par condensation de la vapeur d'eau, le substrat est maintenu à température constante alors qu'une forte pression résiduelle est introduite dans son environnement. Les deux phases solide-vapeur ne sont donc plus à l'équilibre. Pour une température voulue, la variation de pression induit une variation de potentiel chimique pour les deux phases. La différence de potentiel total équivaut ainsi à  $\Delta\mu = [\mu_{vap}^T(P) - \mu_{vap}^T(P_0)] - [\mu_{sol}^T(P) - \mu_{sol}^T(P_0)]$ . Pour de petites variations de pression autour des valeurs d'équilibre, en négligeant le volume du solide face à celui du gaz,  $\Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_0}$ . Lorsque  $\Delta\mu$  est positif,  $\mu_{sol}^T(P) < \mu_{vap}^T(P)$ , le système est dit en sursaturation et la vapeur condense spontanément (quoiqu'elle puisse être inhibée cinétiquement si la nucléation n'a pas eu lieu). À l'inverse, si  $\Delta\mu < 0$ , le dépôt se sublime. La sursaturation dans ce cas est la force motrice de la transition de la phase gazeuse à solide (ou vice versa).

À présent que la force motrice de la transition a été identifiée, il est primordial de comprendre les déplacements moléculaires liés au phénomène de condensation afin de pouvoir interpréter les résultats observés lors de la nucléation et de la croissance.

## 2.2 Phénomènes de surface

La théorie cinétique des gaz a pour but de décrire les processus moléculaires, leur adsorption, incorporation, diffusion et désorption pour des conditions précises (de pression, température et nature chimique du substrat). Le Figure 15 ci-dessous résume les phénomènes traités par la théorie cinétique des gaz lors de la condensation ainsi que celui de la nucléation (qui constitue le sujet du prochain paragraphe). Il est clairement visible sur ce schéma que chacun des phénomènes dépend de leur environnement (physique, avec le recouvrement par exemple ou chimique, dépendamment des possibles réactions et espèces en présence). Il y a donc une compétition entre les cinétiques de diffusion, de désorption et d'incorporation afin de surpasser les barrières d'activation propre à chaque phénomène.

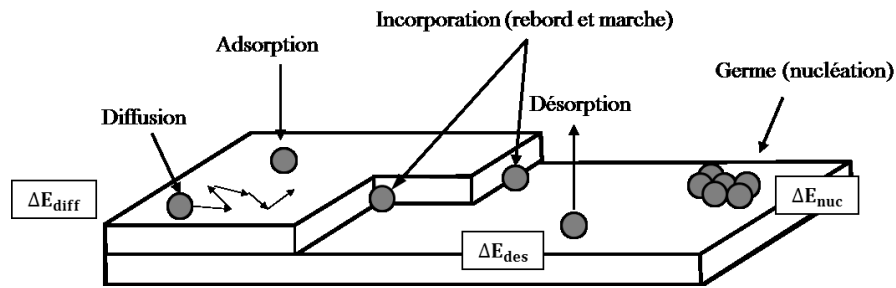


Figure 15 : Schéma descriptif des phénomènes de surface.

Ce chapitre commence par la description des caractéristiques de comportement des molécules dans un gaz afin de décrire le taux d'impact moléculaire. S'ensuivront les descriptions d'adsorption, de diffusion et de désorption.

### 2.2.1 Taux d'impact moléculaire

Un gaz est défini comme un ensemble composé de molécules représentées comme des sphères dures en mouvement, ayant des directions aléatoires et dont la taille est faible comparée au libre parcours moyen. Grâce à cette définition, des observations empiriques et simplifications, il est ainsi possible d'émettre différentes hypothèses encadrant le comportement d'un gaz.

En premier lieu, un gaz, peu importe le volume qu'il occupe, contient une grande quantité de molécules, n'exerçant aucune force les unes sur les autres, excepté lorsqu'elles collisionnent, toujours de manière élastique. Celui-ci est distribué de manière uniforme dans le conteneur (si aucune force externe ne s'applique), où les molécules se dirigent équitablement, en ligne droite, dans toutes les directions, avec une distribution de vitesse supposée constante dans le temps (94). La validité de certaines hypothèses reste questionable : par exemple, à haute pression, les molécules, trop proches les unes des autres, ressentent les effets des particules alentour. De plus, à faible température ou haute densité, l'approximation de l'élasticité des collisions s'évanouit évidemment, puisqu'apparaissent des phénomènes d'adsorption ou de condensation. La théorie cinétique des gaz permet d'obtenir une relation simple (équation 2.1) pour exprimer le taux d'impact moléculaire de constituants gazeux sur un substrat, en fonction de paramètres moléculaires ( $m$ , la masse de la molécule) et thermodynamique ( $T$ ,  $P$ ), avec  $P$ , la pression et  $k_B$ , la constante de Boltzmann.



$$I = \frac{P}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \quad [2.1]$$

Jusqu'à présent, nous avons supposé qu'il n'existait aucune interaction entre molécules ou entre molécules et surface ciblée. Considérons à présent les vrais gaz : lorsque les forces d'attraction (permanentes et induites) l'emportent sur l'énergie thermique, le gaz condense.

## 2.2.2 L'adsorption

### 2.2.2.1 Dynamique d'adsorption

L'adsorption se manifeste lorsque les molécules incidentes se trouvent piégées sur une surface à cause des interactions attractives. Dans le cas de la physisorption (majoritaire dans nos expériences de condensation, bien qu'il existe une part de chimisorption de l'eau sur les composés minéraux), les interactions mises en jeu sont faibles et ne perturbent que faiblement la structure électronique des molécules (95). Alors que les molécules incidentes ressentent les interactions longue portée de type électrostatiques lors de l'approche de la surface, les répulsions de faible portée, dues au chevauchement des fonctions d'onde électroniques, vont dominer à très faible distance. La balance des interactions attractives et répulsives créent un minimum d'énergie (appelé puit de potentiel), où la molécule peut se retrouver piégée (adsorbée). Généralement, en physisorption, la distance de piégeage se situe aux alentours de 3 à 4 Å. Illustré ci-dessous (Figure 16), le comportement de l'énergie potentielle de physisorption.

Pour exemple, l'enthalpie d'adsorption varie entre -0,5 et -0,7 eV/H<sub>2</sub>O (96) sur les minéraux et entre -0,09 et -0,15 eV/H<sub>2</sub>O sur les métaux (16), dépendamment de la nature chimique de la surface ciblée ainsi que du recouvrement du film. À titre indicatif, les liaisons hydrogène pour la glace varient de l'ordre de -0,45 à -0,55 eV/H<sub>2</sub>O environ (97), indiquant une nette inclinaison à interagir avec les substrats minéraux.

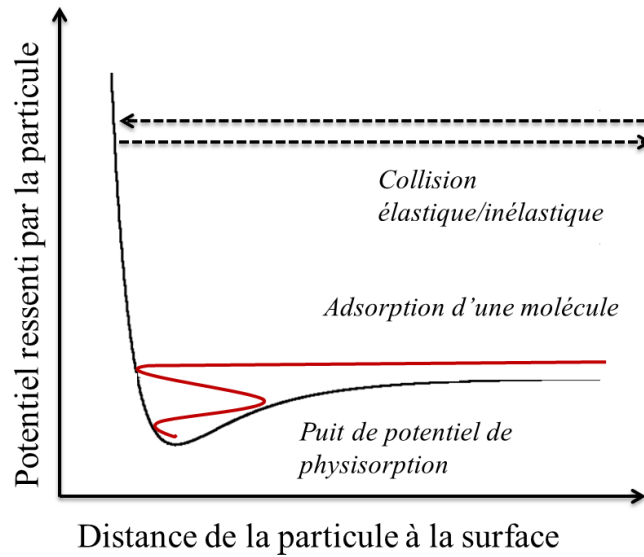


Figure 16 : Diagramme d'énergie de physisorption (Lennard-Jones).

Celui-ci représente une réflexion inélastique et élastique ainsi que l'adsorption (en rouge) d'une molécule par physisorption. La profondeur du puit ( $\Delta E_{ads}$ ), est déterminée par la nature des interactions molécule-surface.

### 2.2.2.2 Point de vue cinétique

Lorsque le flux incident est équivalent au flux sortant, le système est à l'équilibre thermodynamique: il y a formation d'un état stationnaire entre les molécules provenant du flux entrant, la diffusion à la surface et les molécules qui désorbent, afin de garder un taux d'accumulation net de zéro. Le taux d'adsorption est alors équivalent au taux de désorption, étant dépendants du temps passé sur la surface :

$I_{ads} = I_{des} \equiv \frac{n_a}{\tau_a}$  (94) (avec  $\tau_a$ , le temps moyen de résidence à la surface et  $n_a$ , la densité surfacique d'adsorbats qui diffusent).

Après avoir été adsorbées, les molécules restent piégées à la surface à cause du puit de potentiel résultant de la balance des interactions attractives et répulsives, vue comme une barrière à la désorption. Durant leur temps de résidence à la surface, elles diffusent alors, augmentant ainsi la probabilité de trouver un site d'incorporation.

### 2.2.3 La diffusion

Face à la diffusion s'opposent les puits de potentiel entre les sites d'adsorption adjacents. Cela peut être représenté par la carte des densités électroniques (des variations de potentiel) d'une surface.

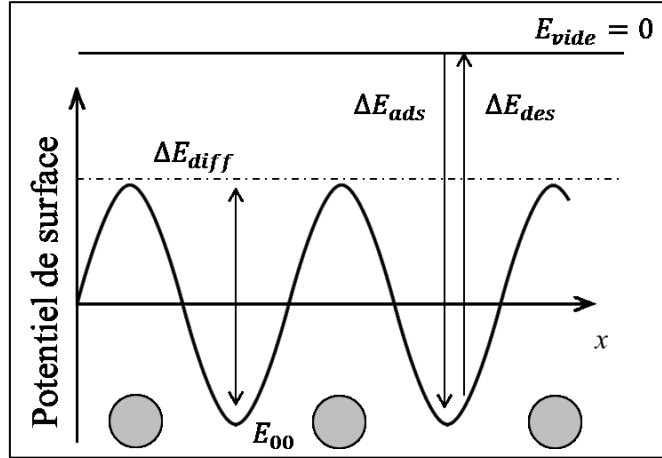


Figure 17 : Schéma du potentiel d'une surface organisée.

Les ronds gris représentent des atomes (ou molécules) de surface d'un quelconque réseau ordonné. Les différences d'énergie mises en jeu lors des processus de surface sont annotées par les flèches noires.

Dans la Figure 17, la position la plus stable, au minimum de l'énergie potentielle  $E_{00}$ , se situe entre deux particules du réseau. La différence entre  $E_{00}$  et la configuration d'énergie maximale située sur un atome, représente la barrière énergétique à surpasser afin de diffuser sur la surface  $\Delta E_{diff}$ . Sur les surfaces réelles, les hypersurfaces de potentiel ne sont pas aussi régulières et la présence de défauts (marches, rebords, impuretés...) fait varier la barrière de diffusion en fonction de la nature chimique ou physique du substrat (un site comme une marche présentera un nombre de coordination plus faible, d'où l'augmentation de  $\Delta E_{diff}$ ). L'agitation thermique ( $\sim k_B T$ ) des molécules est la source d'énergie permettant le franchissement des barrières de potentiel à la surface : c'est donc une compétition entre  $k_B T$  et  $\Delta E_{diff}$ . Communément, il est possible de décrire cette capacité à la diffusion grâce au coefficient de diffusion ( $D_s$ ), décrit par une loi d'Arrhénius étant donné que le phénomène est activé :

$D_s = D_0 e^{\frac{-\Delta E_{diff}}{k_B T}}$ , avec  $D_0$  étant le facteur pré-exponentiel de diffusion lié à la fréquence des sauts. Ainsi, trois cas peuvent être distingués :  $k_B T < \Delta E_{diff}$  : la molécule est piégée dans un site d'adsorption

et la diffusion est fortement inhibée. Si  $k_B T \approx \Delta E_{diff}$ : la diffusion est restreinte, i.e. l'adsorbat est localisé au site d'adsorption. Enfin, si  $k_B T > \Delta E_{diff}$ : la molécule est libre de diffuser.

Il est ainsi plus utile d'exprimer, non pas le taux de désorption, mais le temps de résidence (équation 2.2) moyen d'une molécule diffusant sur la surface:

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{\frac{\Delta E_{des}}{k_B T}} \quad [2.2]$$

où  $\tau_0$  représente la période de vibration des liens (tentatives d'échappement), généralement compris entre  $10^{-12}$  s et  $10^{-13}$  s (98). Ainsi, plus le potentiel d'adsorption est profond, plus la molécule va diffuser longtemps à la surface. Grâce à ces deux paramètres, il est possible d'obtenir la longueur de diffusion (équation 2.3) caractéristique d'une molécule sur une surface :

$$x = \sqrt{(4D_S \tau_{res})} \quad [2.3]$$

La longueur de diffusion est une notion cruciale, principalement pour la compréhension de l'arrangement des molécules et de la morphologie macroscopique des couches adsorbées.

De fait, pour en revenir au concept d'adsorption, puisque la physisorption n'implique que des interactions issues de la polarisabilité des adsorbats, ce phénomène prend place pour n'importe quelle molécule en interaction avec la surface, entraînant leur piégeage si la température est assez faible. En revanche, la capacité à la diffusion, ou non, affectera la morphologie du film en croissance ainsi que sa cristallinité. Avenant que la molécule n'ait pas trouvé de sites d'incorporation (ce point sera développé lors de la croissance cristalline) durant son temps de résidence sur la surface, celle-ci pourra désorber.

#### 2.2.4 La désorption

La désorption est ainsi dépendante de l'énergie d'absorption :  $\Delta E_{ads} = \Delta E_{des}$  (physisorption réversible), la molécule piégée à la surface doit donc surmonter l'énergie d'activation  $\Delta E_{des}$  afin de pouvoir quitter le substrat. Il est ainsi possible de déterminer la fréquence de désorption, représentant la probabilité d'échappement par unité de temps :  $\vartheta_{des} = \vartheta_0 e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$ , où  $\vartheta_0$  est la fréquence de tentatives des sauts (environ  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ) (99).

#### **2.2.4.1 Quelques remarques**

Afin de clôturer cette section, quelques remarques et précisions sont à faire sur les phénomènes non activés et les processus compétitifs de surface.

Comme il a été vu plus haut, les processus de surface (dont l'incorporation, l'agrégation...) sont menés par la compétition entre désorption et diffusion. En effet, un atome incident adsorbé à la surface a deux possibilités : soit diffuser et rencontrer un défaut, un agrégat...et être incorporé, soit désorber, car lors de sa diffusion, il n'a pas trouvé de site d'incorporation. Cette compétition est exprimée par la longueur de diffusion : plus elle est grande, plus la probabilité d'être incorporée augmente. De plus, étant donné que l'environnement surfacique sondé dépend de la longueur de diffusion (i.e., la concentration d'adatoms à la surface, la probabilité que deux adsorbats se rencontrent, la densité d'agrégats et de défauts), le taux d'incorporation varie fortement avec les conditions appliquées et la nature des composés en présence. Ainsi, la compétition diffusion-désorption participe à l'établissement d'une morphologie propre aux condensats suivant les potentiels ressentis des adsorbats face au substrat.

Lorsque les molécules diffusent à la surface, la concentration d'adatoms fluctue sur des zones localisées. Un agrégat stable, ainsi issu de ces fluctuations émergera, créant un germe de nouvelle phase prêt à croître. Ce phénomène est décrit par la théorie classique de la nucléation, et les cinétiques associées sont donc responsables de la formation initiale d'un dépôt solide à partir d'une phase gazeuse.

### **2.3 Théorie classique de la nucléation et mouillage**

Ce paragraphe est dédié au survol de la théorie classique de la nucléation (TCN), exprimant la création d'une nouvelle phase, au stade de quelques molécules. La TCN prend ses sources grâce aux phénomènes de diffusion et d'agrégation, en compétition avec la désorption, comme vu plus haut. Ici encore, ce phénomène est un processus activé et la compréhension de l'émergence de la barrière d'énergie s'opposant à la nucléation est l'idée centrale développée par la TCN. En réalité, cette barrière est apportée par la création d'une surface venant accroître l'énergie nécessaire à la formation d'un

germe de la nouvelle phase. Néanmoins, avant d'entamer la discussion sur la TCN, il est nécessaire d'introduire les notions macroscopiques de tension et d'énergie de surface, indispensables aux phénomènes de nucléation homogène et hétérogène.

### **2.3.1 Énergie et tension de surface**

Les notions de tension de surface (pour les liquides) ou d'énergie de surface (pour les phases condensées) sont complexes, souvent interchangées ou mélangées par abus de langage, celles-ci sont nécessaires à l'interprétation de nombreux phénomènes et pourtant restent encore sujets à débats sur leur interprétation(100). Nous commencerons par introduire la tension de surface, plus facilement conceptualisable, afin de pouvoir faire une analogie avec l'énergie de surface appliquée aux solides.

#### **2.3.1.1 La tension de surface pour les liquides**

Considérons une molécule au sein d'un matériau massif : celle-ci ressent les interactions de ses plus proches voisins de façon isotrope. À la surface, les molécules sont moins bien liées, ne bénéficiant que d'une partie des interactions de cohésion possibles. Cet état de manque se caractérise par un niveau énergétique plus élevé, tendant à déstabiliser la phase condensée. De fait, les liquides adoptent généralement une forme sphérique afin de minimiser leur surface/interface. La tension de surface exprime ainsi le 'manque énergétique de cohésion' due aux molécules de surface (101).

Bien que l'explication des origines physiques de la tension de surface soit à l'échelle moléculaire, son expression (ainsi que sa mesure) se manifeste à l'échelle macroscopique : suivant le contexte choisi, l'énergie de surface est une énergie par mètre carré ou une force par mètre. La première couche de molécules, sur une surface convexe, se retrouve attirée vers le massif créant une pression interne au sein du liquide plus grande que celle exercée par le gaz sur la goutte ( $P_{int} > P_{ext}$ ). Avec l'augmentation de pression, le potentiel chimique de la phase liquide augmente d'où la déstabilisation de l'entité liquide autrement dit l'augmentation de l'énergie libre de Gibbs par rapport au massif. Ainsi, c'est l'existence d'une surface qui s'oppose, à cause de l'excès énergétique requis, à la condensation.

Pour donner un ordre d'idée, l'eau, interagissant par liaisons hydrogènes, exprime sa cohésion avec une tension de surface(102) de 73mN/m (=73mJ/m<sup>2</sup>) à température ambiante. En augmentant la température, sa tension de surface diminue drastiquement jusque 59 mN/m à 373 K (103), alors qu'elle atteint environ 79 mN/m à l'état surfondu (104) (à 250 K).

#### 2.3.1.1.1 Loi de Laplace, pression au sein d'une goutte

L'élévation de potentiel chimique au sein de la goutte liquide (résultant physiquement par l'élévation de pression) est donc à l'origine de l'évaporation des petites bulles au profit des grandes. La loi de Laplace permet d'exprimer cette différence de pression grâce à la tension de surface puisqu'elle représente l'énergie qu'il faut apporter afin d'augmenter la taille de la surface. L'énergie mécanique à apporter pour agrandir la goutte est :  $\delta W = -P_{int}dV_{int} - P_{ext}dV_{ext} + \gamma_{int-ext}dA$ , avec  $dV_{int} = -dV_{ext} = 4\pi r^2 dr$ , l'augmentation en volume de liquide et  $dA = 8\pi r dr$ , l'augmentation de surface étant donné que la goutte est une sphère (avec les indices *int* et *ext* étant les abrégés pour 'intérieur' et 'extérieure', et *r*, représentant le rayon de la goutte). À l'équilibre mécanique (i.e.  $\partial W = 0$ ) :  $P_{int} - P_{ext} = \Delta P = \frac{2\gamma_{int-ext}}{r}$  (101), appelée pression de Laplace. Typiquement, pour une goutte d'eau à température ambiante de 1µm de rayon,  $\Delta P$  est de l'ordre de la pression atmosphérique.

Cette équation exprime ainsi les conséquences de la morphologie sur la naissance d'une nouvelle phase. Plus le rayon de la goutte est petit (aux premières étapes de nucléation), plus la pression interne déstabilise l'ensemble et le potentiel chimique augmente. Autrement dit, plus le rayon est grand, moins l'interface a d'impact sur le volume, et le potentiel se rapproche de la valeur à rayon infini (i.e. du potentiel du massif).

#### 2.3.1.1.2 Loi de Kelvin, effet de la courbure sur la pression d'équilibre

Comme il a été précisé, la courbure ( $\frac{1}{r}$ , dans le cas d'une goutte) détermine l'élévation de potentiel au sein de la phase liquide. Afin de pouvoir maintenir les conditions d'équilibre, la pression extérieure doit soutenir le besoin énergétique demandé par la goutte: l'apport moléculaire doit compenser sa

sublimation. Kelvin répond à la question de la valeur de la pression de vapeur saturante en fonction de la taille de la goutte.

Il existe deux termes de pression : la pression de vapeur saturante  $P_0$ , où la phase liquide (et solide) est en équilibre avec sa vapeur pour un rayon infini et la pression partielle (ici représentée par  $P_{ext}$ ), représentant la pression de vapeur saturante associée au germe du matériau qui condense. Le ratio de ces deux pressions,  $\frac{P_{ext}}{P_0}$ , est la sursaturation (notée SS) : il détermine, dépendamment de sa valeur, le sens de réaction (i.e. condensation ou sublimation). Ainsi, lors d'un changement (de rayon) isotherme du système, il est possible d'écrire :  $dP_{liq} - dP_{vap} = d\left(\frac{2\gamma_{liq/vap}}{r}\right)$ . Puisqu'à température constante, Gibbs-Duhem établit que :  $-V_{liq} dP_{liq} + d\mu_{liq} = 0$  (avec  $V_{liq}$ , le volume molaire du liquide) et qu'à l'équilibre :  $d\mu_{liq} = d\mu_{vap}$ . Ainsi,  $dP_{liq} = \frac{V_{vap}}{V_{liq}} dP_{vap}$ , d'où en négligeant  $V_{liq}$  devant  $V_{vap}$  et en exprimant  $V_{vap}$  grâce à la loi des gaz parfaits, on obtient  $d\left(\frac{2\gamma_{liq/vap}}{r}\right) \sim \left(\frac{V_{vap}}{V_{liq}}\right) dP_{vap} = \frac{RT}{V_{liq}} \frac{dP_{vap}}{P_{vap}}$ . En intégrant entre l'infini (surface plane) et un rayon fini  $r$ , on obtient la loi de Kelvin (équation 2.4):

$$\ln\left(\frac{P_{vap}}{P_0}\right) = \frac{2\gamma_{liq/vap}}{r} \frac{V_{liq}}{RT} \quad [2.4]$$

La pression à maintenir pour qu'une goutte (de rayon  $r$ ) survive, excède la pression d'équilibre par la quantité donnée par l'équation de Kelvin, et stipule que les petites gouttes auront une pression de vapeur plus grande que les grosses gouttes. Enfin, s'il est impossible de maintenir une forte pression, l'abaissement de température est favorable à la stabilisation des petites gouttes. La pression de vapeur saturante étant plus faible, la sursaturation devient assez forte pour stabiliser la goutte.

### 2.3.1.2 L'énergie de surface des solides

Un raisonnement analogue s'applique aux solides. Évidemment, la géométrie arborée n'est pas une sphère puisque l'énergie de surface est trop faible pour déformer celui-ci et qu'un solide est essentiellement indéformable. À l'inverse des liquides qui arborent une tension de surface équivalente sur tout leur ensemble, l'énergie totale de surface des cristaux dépend de leur morphologie (i.e. des faces exposées). Chaque plan cristallin a sa propre énergie de surface à cause de l'orientation des



molécules et de leur densité surfacique. Le cristal ayant l'enthalpie libre la plus faible (la forme d'équilibre) sera celui dont la morphologie expose les faces (de superficie  $A_i$ ) dont la somme des énergies de surface est minimale ( $\sum_i \gamma_i A_i$ ). Dans le cas de la glace, la plaque hexagonale est généralement la forme la plus stable, exhibant majoritairement la surface basale, la plus faible en énergie de surface.

Il est plus commun néanmoins, de voir les effets de la tension de surface lors du dépôt d'un liquide sur un substrat solide par exemple. De ce concept émerge le phénomène de mouillage, autrement dit de l'étalement du liquide sur une surface.

### 2.3.2 Le mouillage

Le mouillage est la représentation de la propension d'un liquide à épouser la surface d'un substrat (liquide ou solide) (105). Afin de caractériser celui-ci, il est possible de définir le paramètre d'étalement comme la résultante de l'énergie du solide sec face à l'énergie du solide mouillé :  $S = \gamma_{substrat/vap} - (\gamma_{substrat/NP} + \gamma)$ , avec  $\gamma$ , l'énergie de surface entre la vapeur et la nouvelle phase (NP) liquide (ou solide). Si  $S > 0$ , le liquide est dit 'totalement mouillant', et l'affinité liquide-solide est plus forte que pour le liquide pour lui-même (celui-ci crée un film épousant la surface du substrat). Dans le cas, plus répandu, où  $S < 0$ , i.e. 'partiellement mouillant', le liquide s'organise sous forme de dôme sphérique afin de minimiser son contact avec la surface. Dans ce cas, dépendamment de l'affinité entre liquide et solide, le rayon de l'interface substrat-composé ainsi que la hauteur du dôme varient. Plus communément, c'est l'angle (appelé 'angle de contact') entre solide et liquide qui est exprimé par la relation Young-Dupré, en sommant les forces de surfaces projetées sur le substrat à l'équilibre mécanique :  $\cos \theta = \frac{\gamma_{substrat/vap} - \gamma_{substrat/NP}}{\gamma}$ . Si l'angle est compris entre 0 et  $\pi/2$ , le liquide est qualifié de 'mouillant' (Figure 18).

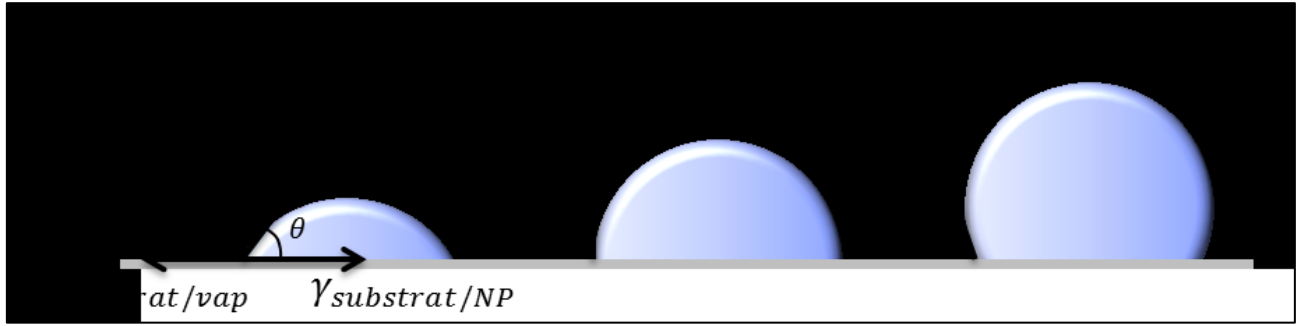


Figure 18 : Schématisation des tensions de surface sur une goutte  
Le premier schéma (gauche) représente les trois tensions de surface ( $\gamma$ ,  $\gamma_{substrat/NP}$  et  $\gamma_{substrat/vap}$ ), sur les deux autres, n'est représentée que la tension interfaciale  $\gamma$ .

Il est à présent possible d'entrer dans le domaine de la TCN afin de comprendre les enjeux qui s'opposent ou favorisent le phénomène de nucléation.

### 2.3.3 Nucléation Homogène

On commence dans un environnement en phase vapeur sursaturée d'où métastable. C'est dans cet environnement que la nucléation homogène se produit comme un événement stochastique. Afin de former une phase stable, en passant de l'état de haute énergie libre (vapeur) (106) vers un état de plus faible énergie libre (solide), on assume la formation d'agrégats grâce à une série de collisions bimoléculaires (étant donné la rareté des collisions au sein du gaz, les agrégats initiaux en phase gaz sont considérés inexistantes).

Comme il a été décrit plus haut, la différence de potentiel lors d'une transition à pression et température constante est égale à  $\Delta\mu = \mu_{NP} - \mu_{vap} = RT \ln \frac{P}{P_0}$ . Ici, aux premiers stades de nucléation, l'énergie apportée par la surface est non négligeable d'où  $\Delta G_{tot} = G_{NP} - G_{vap} = nRT \ln \frac{P}{P_0} + A\gamma$ , avec  $\gamma$ , l'énergie de surface entre la nouvelle phase (ici, la glace) et la vapeur. Les termes  $n$  et  $A$  sont ajoutés afin de rester cohérent avec les unités d'une contribution énergétique associée au volume face à la contribution énergétique de surface (pour une sphère, ils équivalent à  $n = \frac{4\pi r^3}{3 V_{molaire}}$  et  $A = 4\pi r^2$ ). Le premier terme représentant la condensation (i.e. la différence d'énergie libre entre la vapeur et le solide)

est généralement noté  $\Delta G_V$  (changement d'énergie libre entre une quantité finie de gaz face à la même quantité de solide). Le deuxième terme représente l'énergie apportée par la surface, noté  $\Delta G_S$  (la contribution d'énergie libre due à la surface). La force motrice de la condensation provient ainsi de  $\Delta G_V$ , autrement dit de la sursaturation de la phase gazeuse : plus la pression est grande (par rapport à la pression d'équilibre), plus la nucléation est facile(107). À l'équilibre entre la phase vapeur, la phase condensée et les surfaces créées, l'énergie du volume compense l'excès d'énergie apporté par la surface. Comme il a été vu plus tôt, Kelvin exprime cette dépendance de stabilité en fonction de la taille des gouttes.  $\Delta G_{tot}$  passe par un maximum à  $\frac{d\Delta G_{tot}}{dr} = 0$  où, par différentiation(108) :  $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$  et  $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2}$  (93). Cette notion où le système est instable est dit 'critique' et sera annoté grâce à un astérisque en exposant de la variable considérée. Avant ce rayon 'critique', le germe ne fait qu'augmenter son énergie libre avec l'incorporation de nouvelles molécules. Lorsque le rayon devient supérieur à  $r^*$ , l'état énergétique du solide est stabilisé par l'accroissement du volume et continue de stabiliser le germe en croissance(109) (Figure 19).

Une fois  $\Delta G^*$  déterminé, il faut à présent relier cette valeur avec la concentration des germes instables à l'équilibre ou plutôt avec le taux associé à la nucléation dans des conditions de pression et température précises. Étant donné la nature activée du processus, la concentration de noyaux à l'équilibre instable s'exprime telle que  $n_i = n_1 e^{-\frac{\Delta G_i}{kT}}$ , où  $n_i$  et  $n_1$  sont respectivement les concentrations des noyaux de taille  $i$  et constitués d'une seule molécule. Étant donné que  $\Delta G_i$  passe par un maximum à la taille critique, il existe un minimum à la concentration de germes critiques  $n^*$ . En assumant que cette concentration est maintenue en tout temps, que l'ajout d'une seule molécule mène le germe à devenir stable et croître indéfiniment, et enfin que les molécules gazeuses interceptées par le germe soient immédiatement incorporées, il est possible d'établir le taux de nucléation :  $J_{homo} = W_{homo} n_{homo}^*$ , où le flux incident de monomères,  $W_{homo}$ , est dû au produit du flux incident  $I$  intercepté et incorporé par l'aire de surface du germe et  $n_{homo}^*$ , la densité en nombre de germes critiques. De manière plus commune, il est possible d'exprimer la fréquence de nucléation telle que :  $J_{homo} = C_{homo} e^{-\frac{\Delta G_{homo}^*}{kT}}$ , avec  $C_{homo} = W_{homo} n_1$ , afin d'évoquer le caractère activé du processus, lié à la probabilité d'atteindre  $\Delta G_{homo}^*$ (110).

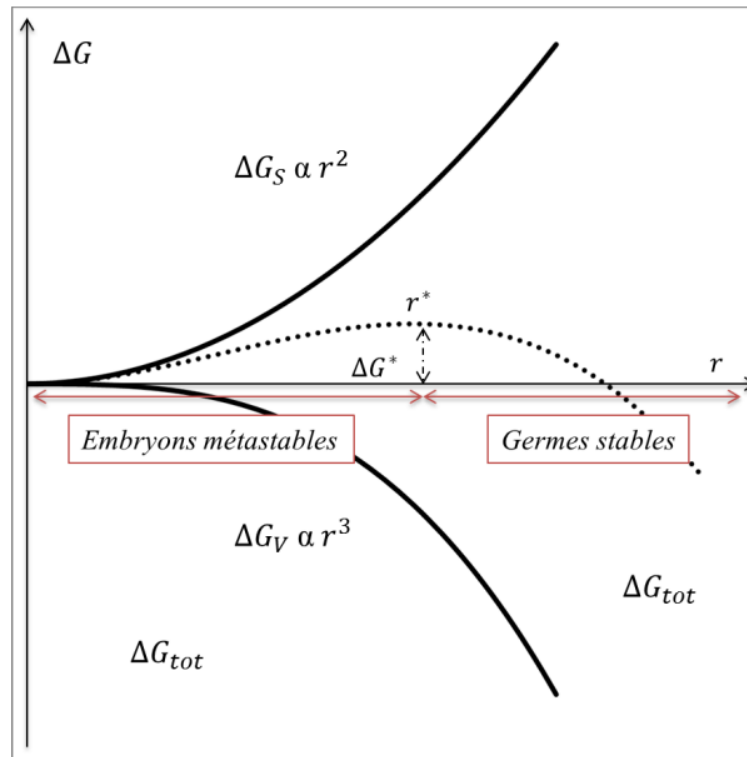


Figure 19 : Énergie libre de formation d'un germe en fonction de sa taille.

Dans la nature, la nucléation homogène est très peu présente (111). Grâce à l'existence d'une surface préexistante, le phénomène de nucléation, appelé hétérogène, est assisté par la surface accroissant le taux de formation de germes critiques.

### 2.3.4 Nucléation hétérogène

Plusieurs concepts précédemment cités sont à rassembler afin d'appréhender la nucléation hétérogène. En premier lieu, la qualification d'hétérogène est attribuée grâce à l'existence d'un substrat physique ou d'une substance chimique distincte de la vapeur qui condense. L'explication des phénomènes qui s'en suivra cible la nucléation hétérogène physique puisque c'est le sujet de cette thèse.

La nucléation de germes provient, comme le paragraphe précédent stipule, de la sursaturation imposée ainsi que de la probabilité à créer un agrégat de rayon  $r^*$  et de volume  $\frac{4\pi r^{*3}}{3}$ . À la même sursaturation,

considérons à présent l'existence d'une surface plane, dont l'affinité avec le composant qui condense est grande : la substance est mouillante, l'angle de contact exhibé est au maximum  $90^\circ$ . Afin d'obtenir un germe stable de même rayon  $r^*$ , il ne sera nécessaire que d'assembler (au maximum) la moitié du 'volume homogène' ( $\frac{2\pi r^{*3}}{3}$ ) (Figure 18). Par rapport à la nucléation homogène, c'est la morphologie du germe qui est affectée. Ainsi, la différence d'énergie libre entre la vapeur et le solide est pondérée par un facteur géométrique  $f(\theta)$  (pour les substrats dont le rayon est bien supérieur au rayon critique), dépendant de l'angle de contact arboré :  $f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$  (112).  $f(\theta)$  pondère les termes de volume et de surface de manière égale (équation 2.5):

$$\Delta G_{tot} = f(\theta) [nRT \ln \frac{P}{P_0} + A\gamma] \quad [2.5]$$

Pour  $\frac{d\Delta G_{tot}}{dr} = 0$ ,  $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$  et  $\Delta G^* = f(\theta) \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2}$ . Il est à remarquer que le rayon critique ne varie pas face au cas homogène mais la valeur de l'énergie libre diminue grâce à la présence du substrat. C'est parce que la valeur du rayon critique ne varie pas que la surface devient un atout à la nucléation : le système diminue son énergie libre totale (Figure 20 b) grâce au recouvrement (partiel) du substrat et au développement d'un dôme sphérique (et non d'une sphère). Pour être stable, l'agrégat n'a pas besoin d'autant de molécules que pour une sphère complète d'où une nucléation plus facile (la probabilité de créer un agrégat stable est plus grande). Ainsi, c'est l'affinité entre la surface et le condensat (la morphologie du germe) qui permet de diminuer la barrière énergétique à franchir (113). Pour résumer, à sursaturation égale, le nombre de germes sera plus grand lors d'une nucléation hétérogène qu'homogène (Figure 20 c). Généralement (de manière pratique), il est plus intéressant de regarder la diminution de sursaturation associée à la nucléation hétérogène. Puisque  $\Delta G_{V \text{ hétéro}}$  est systématiquement inférieur à  $\Delta G_{V \text{ homo}}$  :  $\Delta G_{V \text{ homo}} > \Delta G_{V \text{ hétéro}}$  alors  $P_{homo} > P_{hétéro}$ , c'est pour cela que la nucléation hétérogène domine la formation de nouvelles phases.

Dans le cas de la nucléation hétérogène, l'apport de matériel n'est pas seulement fonction de la phase gazeuse mais est aussi due à la diffusion des molécules sur la surface. La fréquence de nucléation devient alors  $J_{hétéro} = W_{hétéro} n_{hétéro}^*$ , où le flux incident de monomères est  $W_{hétéro}$  est dû à la somme du  $W_{homo}$  et du flux incident d'adatoms à la périphérie du germe :  $W_{hétéro} = W_{homo} + W_{surf}$ .  $W_{surf}$  est un processus activé par la diffusion de surface de fait (équation 2.6):

$$J_{\text{hétéro}} = C_{\text{hétéro}} e^{-\left(\frac{\Delta G_{\text{hétéro}}^* + \Delta G_{\text{surf}}}{kT}\right)} \quad [2.6]$$

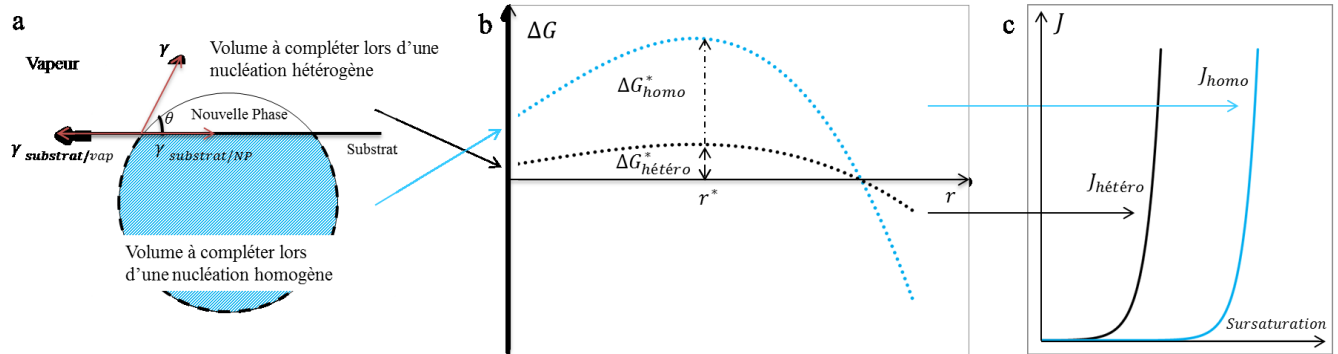


Figure 20 : Comparaison entre nucléation homogène et hétérogène.

a) Comparaison des morphologies et volumes nécessaires à la création d'un germe stable dans le cas de nucléations homogène (en bleu) et hétérogène (en noir), b) Différences d'énergies libres relatives entre des phénomènes de nucléation homogène (en bleu) et hétérogène (en noir) et c) Fréquence de nucléation homogène (en bleu) et hétérogène (en noir) en fonction de la sursaturation.

Dans ce cas, le facteur pré-exponentiel dépend de la fréquence des sauts pour la diffusion ainsi que de la géométrie des germes et des flux incidents. La Figure 20 c montre l'évolution de la fréquence de nucléation en fonction de la sursaturation. Comme il est visible sur la Figure 20 c, il existe une sursaturation 'pseudo-critique', imitant presque une transition, avant laquelle la nucléation n'est pas observable durant un temps raisonnable de manipulation.

La nucléation hétérogène a été présentée comme étant la création d'une nouvelle phase sur la surface lisse. En pratique, aucune surface n'est atomiquement plane et la présence de rugosités ou d'impuretés (physiques et chimiques) influent grandement sur les sursaturations nécessaires à la nucléation.

### 2.3.4.1 Nucléation Hétérogène de surface et Hétérogène assistée

Deux types de nucléation hétérogène existent. Premièrement qualifiées 'd'hétérogène' car la nouvelle phase se développe sur une surface, le deuxième qualificatif ('de surface' ou 'assistée') précise les affinités d'interactions avec le substrat et la morphologie du noyau de glace. La nucléation hétérogène de surface est celle présentée ci-dessus (Figure 21 b), où une nouvelle phase pure nucléée sur une surface

plane. Si le germe nucléé sur un défaut concave ou convexe, la surface offre de ce fait un volume initial fini, favorisant la nucléation (tant que son rayon est supérieur au rayon critique). Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser l'expression développée de  $f(\theta)$  (114) afin d'exprimer la géométrie spécifique et la nucléation est qualifiée d'hétérogène assistée.

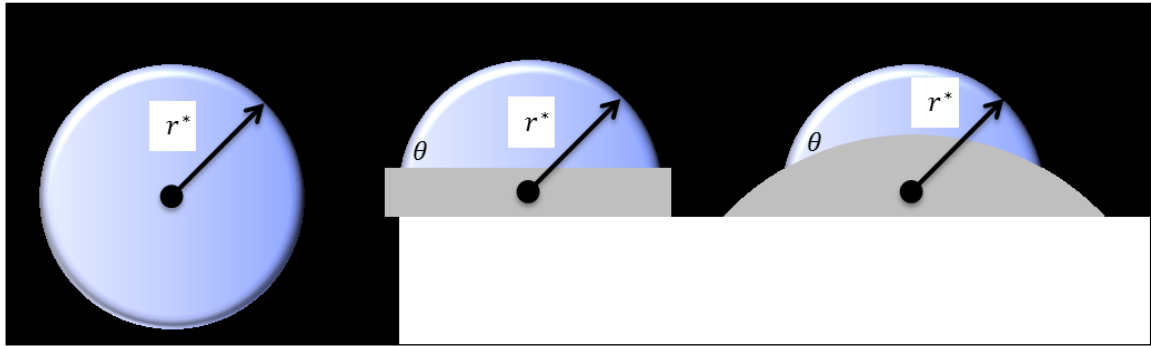


Figure 21 : Géométrie d'un germe de rayon critique.  
Lors d'une nucléation a) homogène, b) hétérogène de surface et c) hétérogène assistée sur une impureté convexe (inspiré de Yarom *et al.* (114)).

Un deuxième cas de nucléation hétérogène assistée provient de la nucléation d'une nouvelle phase induite par un composé chimique (qui ne sera pas traitée dans ce manuscrit). Aux vues de la diversité chimique des composés et des aérosols atmosphériques (115) la nucléation hétérogène assistée (chimiquement) est largement répandue. Les sels et acides, par exemple, recouvrant partiellement (ou entièrement) les particules aéroportées, prouvent leur efficacité quant à leur influence sur la fréquence de nucléation. La grande solubilité des composés dans l'eau abaisse le potentiel chimique de la solution (face à l'eau pure), favorisant l'accrétion et la création de germes stables. Évidemment, ces concepts, bien séparés théoriquement, coexistent dans la nature (et en laboratoire), et participent ainsi, de concert, à la nucléation de germes de glace. Ainsi, comme précisé précédemment, la nucléation homogène est un phénomène très rare aux vues des quantités d'aérosols existant et est même crue inexistante par certains (111).

### 2.3.5 Quelques remarques sur la théorie de la nucléation

Bien qu'elle soit utilisée depuis son établissement par Gibbs à la fin du 19<sup>ième</sup> siècle, le recours à la TCN demeure débattu très activement dans la littérature. Plusieurs concepts et approximations

nécessaires sont remis en question, comme l'utilisation de notions macroscopiques dans un phénomène à l'échelle moléculaire, ou encore les simplifications liées aux morphologies des germes...

Le critère le plus discuté reste l'utilisation de l'énergie de surface afin d'exprimer l'état énergétique du germe.  $\gamma$  est une quantité macroscopique, qui, rapportée à quelques molécules, perd tout son sens : lorsqu'un germe est composé d'une dizaine de molécule, peut-on définir une interface ou un massif ainsi que leurs états énergétiques? Il a, de plus, été assumé que les embryons glacés arboraient une forme sphérique, même à l'état solide, bien que l'énergie de surface utilisée soit celle d'un cristal facetté. L'approximation globale de l'énergie de surface reste néanmoins acceptable puisque les énergies des différents plans cristallins se situent autour d'une même valeur. Cependant, l'estimation du dôme sphérique (au lieu d'une plaque hexagonale par exemple) ne prend pas en compte l'énergie libre associée aux rebords, pourtant non négligeable face à la quantité de massif à ce stade (116). Pour finir ce premier point, dans le cas de la glace, bien que la plaque hexagonale soit celle exhibant l'énergie libre la plus faible, il a récemment été démontré que d'autres plans cristallins peuvent être favorisés lors des premières étapes de nucléation (plans prismatiques et/ou {11-20} (117).

Le deuxième point important est la dépendance exponentielle de la fréquence de nucléation face à la sursaturation. De manière pratique, cela induit une très grande sensibilité à un paramètre physique manipulable, expliquant en partie les différences observées entre théorie (109) et résultats expérimentaux (54,109). Kathmann (111) exprime ainsi la possibilité qu'aucune nucléation ne soit de type homogène. En effet, même une vapeur purifiée contient des impuretés physiques et chimiques. Dans la nature, la concentration des composés chimiques gazeux peut atteindre la limite de détection, soit quelques femtomol/mol, exprimant la quasi non existence d'une phase pure, sans parler de la contamination par des impuretés physiques de plusieurs nanomètres à micromètres de diamètre. Ainsi, le taux de nucléation homogène est généralement surestimé, et même souvent confondue avec une nucléation hétérogène, expliquant davantage les divergences entre fréquences prédites par simulation et les fréquences de nucléation observées (toujours plus importantes).

Pour finir, sans entrer dans les détails, il est à mentionner les récentes considérations sur la justesse du mécanisme même que propose la TCN. Depuis deux décennies, nombreux rapportent des mécanismes



de nucléation à deux étapes. Ainsi, au lieu d'invoquer une transition activée, contrôlée par la taille de l'embryon cristallin, la 'nucléation à 2 étapes' nécessite la création de zones préalables denses ou préordonnées afin d'initier la nucléation d'un germe (118). Cette dernière hypothèse est encore récente et reste, jusqu'à présent contestée (119). La TCN reste donc le modèle conventionnel le plus largement utilisé, puisque représentatif des observations.

La suite de ce chapitre s'attaque évidemment aux mécanismes de croissance des germes stables, variant selon les sursaturations appliquées, les surfaces en présence ou les processus d'incorporation.

## **2.4 Croissance cristalline**

Ici, nous utilisons les concepts précédemment cités dans le paragraphe dédié à l'adsorption. Les surfaces cristallisées, vues comme des 'étendues énergétiques', contrôlent l'incorporation des molécules adsorbées, où les hauteurs des puits de potentiel et barrières d'incorporation modulent la morphologie et les taux de croissance.

### **2.4.1 Le modèle TLK**

La représentation d'une face se fait communément par le modèle TLK ('terrace-ledge-kink' soit 'terrace-rebord-nœud'). La surface est représentée par un alignement de cubes ou sphères représentant les atomes ou molécules constituant la maille. Avec ce modèle, 3 types de surfaces existent soit; - les surfaces singulières, i.e. les surfaces coupées selon un faible indice de Miller, elles sont donc planes à l'échelle atomique (Figure 22 a). Les surfaces vicinales quant à elles (Figure 22 b), sont formées de terrasses et de marches. Le cristal est schématiquement coupé selon un très faible angle au-dessus du plan de faible indice : on observe les terrasses d'indice faible, mais aussi les mêmes plans des couches inférieures, séparées par des marches monoatomiques. Pour finir, les surfaces rugueuses (désordonnées à l'échelle atomique) ne présentent ni terrasses ni rebords, tous les sites sont donc des nœuds et sont représentatives des solides amorphes nanoporeux à faible température (Figure 22 c). Ces définitions schématiques sont des modèles structuraux statiques et nombreuses caractéristiques des surfaces réelles

ont été simplifiées (relaxations négligées, aucun défaut thermiquement induit...). Cette portion ne traite que de la croissance cristalline, celle des films amorphes est traitée dans le paragraphe suivant avec la MSZ.

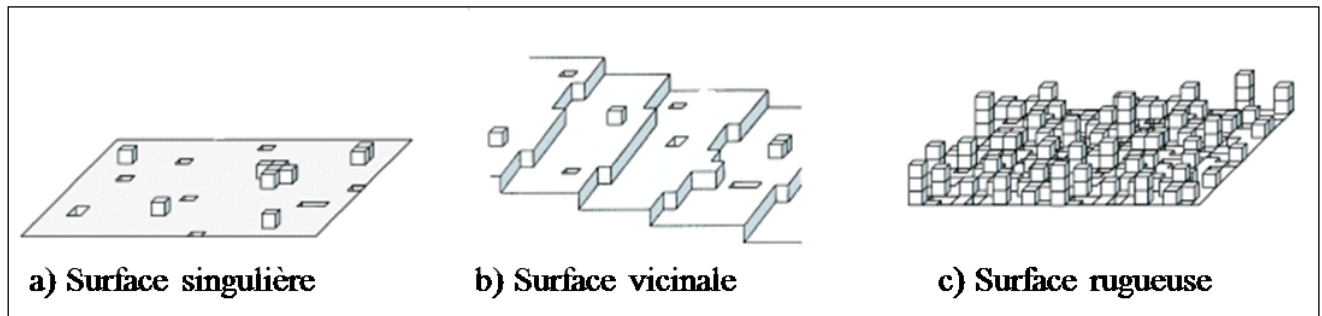


Figure 22 : Illustration schématique d'une surface.

Surface a) singulière, b) vicinale et c) rugueuse, tiré et adapté de Kim & Hwang (120).

Deux facteurs peuvent être à l'origine de la limitation de croissance, soit les processus moléculaires d'incorporation, soit un flux incident insuffisant pour soutenir la croissance (processus limité par diffusion). Ici, seul le cas des dépôts depuis la phase vapeur (contrôlée et constante) sera traité, c'est donc les mécanismes d'intégration au sein de la phase solide qui régissent la croissance. Le modèle TLK se base sur deux principes menant la croissance soient : 1- l'énergie d'un atome sur une surface cristalline est déterminée par le nombre de liaisons avec ses plus proches voisins et 2- la croissance (ou l'évaporation) n'est possible que grâce à des défauts (bris ou formation de liens). Comme le montre la Figure 23, les sites d'intégration se situent généralement aux alentours des marches en croissance. Les molécules adsorbées peuvent être incorporées dans une lacune (5 plus proches voisins), un rebord (4 plus proches voisins), un nœud (3 plus proches voisins), une marche (2 plus proches voisins)... c'est par ces mécanismes que croissent les faces cristallines.

En plus des défauts dits intrinsèques (c'est-à-dire de matériau pur), certaines impuretés peuvent être incorporées dans le réseau cristallin (ou le dépôt amorphe) et créer des défauts extrinsèques, apportant un autre niveau de complexité au potentiel de surface, et affecter la vitesse de croissance de la face suivant l'affinité condensat-impureté.

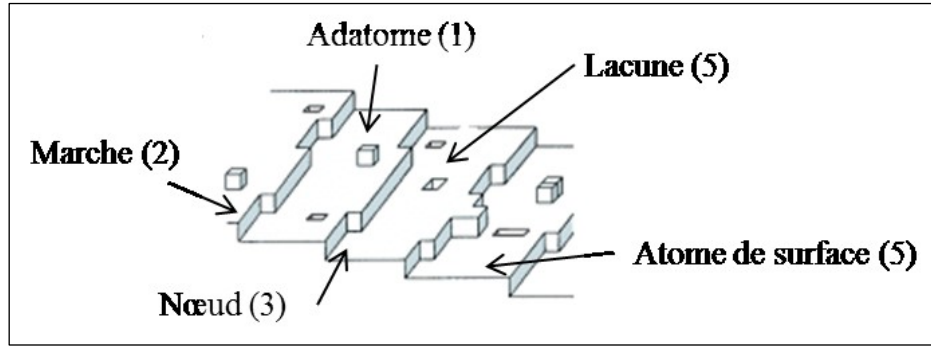


Figure 23 : Sites d'incorporation sur une surface vicinale.

Les numéros indiquent le nombre de plus proches voisins avec qui se lier pour une surface cubique.

Comme précédemment stipulé, dans notre cas, seule l'incorporation limite la croissance. Les paragraphes ci-dessous élaborent sur l'influence du facteur externe qu'est la sursaturation, sur la vitesse et la morphologie finale du cristal.

#### 2.4.1.1.1 Taux de croissance idéal

Dans les phases diluées (i.e. en absence de limitations dues au transport), le taux de croissance (94) peut être déduit de la pression appliquée tel que vue précédemment (équation 2.1) :  $I = \frac{P}{(2\pi mk_B T)^{1/2}}$ . Cette équation exprime le taux d'impact, autrement dit l'apport de la part de la phase gazeuse, mais se dissocie totalement des phénomènes surfaciques (collage, adsorption, diffusion, incorporation). À l'état stationnaire, où le flux d'évaporation est équivalent au taux de croissance :  $I_{adsorption} = I_{desorption} = \frac{P_0}{(2\pi mk_B T)^{1/2}}$ , où  $P_0$  est la pression de vapeur d'équilibre du solide. Ainsi, le taux de croissance (ou d'évaporation) effectif (d'ordre 0 : dépendant uniquement de la densité surfacique des sites existants) est égal à la différence entre le taux d'impact (contrôlé par la pression de vapeur) et le taux d'évaporation, (proportionnel à la pression de vapeur d'équilibre du solide). Le taux idéal de croissance (ou d'évaporation) s'exprime ainsi tel que (équation 2.7, Figure 26):

$$J_C = J_V = \frac{P - P_0}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \quad [2.7]$$

Deux remarques sont à faire face à cette équation. Tout d'abord, cette relation estime que tous les sites d'incorporation et d'évaporation sont équivalents : la surface reste inchangée durant les deux processus

et ne tient pas compte de l'effet d'orientation des molécules afin d'être incorporées, ce qui, en réalité, ralentit la croissance. Comme on l'a vu plus haut, pour croître, le cristal doit exhiber des défauts (lacunes, rebords, nœuds...). Ainsi, l'équation 2.7 assume l'existence d'une densité de défauts constante, suffisante pour soutenir l'incorporation complète de l'apport gazeux.

#### **2.4.1.1.2 Croissance des surfaces vicinales**

##### **2.4.1.1.2.1 Croissance par étalement**

Comme il vient d'être rappelé, la croissance cristalline n'existe que grâce aux défauts. Imaginons que les terrasses aient été comblées et que la surface devienne purement singulière. Sans sites d'incorporation, la surface, exposée à la pression  $> P_0$ , accumule une concentration grandissante de molécules adsorbées, jusqu'à l'obtention d'une concentration critique menant à la nucléation d'une nouvelle couche. La croissance du cristal passe par un processus de nucléation hétérogène de surface, de hauteur monoatomique afin de créer une nouvelle terrasse (les conditions de rayon critique (associé au rebord) et de stabilité entrent en vigueur) : ce mécanisme est appelé *nucléation (et croissance) bidimensionnelle* (121) (Figure 24). Étant donné la nécessité de dépasser les barrières d'activation pour chaque germe lors de sa nucléation, il est évident que ce processus n'est effectif qu'à haute sursaturation. Après la nucléation de nouvelles terrasses (Figure 24 a), la croissance (Figure 24 b) dépend de la probabilité qu'un atome diffuse, ainsi qu'à être incorporé. Si l'adatom est de même espèce que le cristal, il sera adsorbé et sa probabilité d'incorporation se réduit à celle qu'il rencontre une marche avant le temps moyen de désorption. Finalement, si la distance de diffusion est plus grande que la distance entre deux marches, la croissance sera équivalente à la croissance idéale, soit la vitesse d'adsorption de la phase vapeur. Pour le phénomène de désorption, le raisonnement est le même, les défauts sont la source d'évaporation. Il existe donc, de même, une sous-saturation critique à la sublimation.

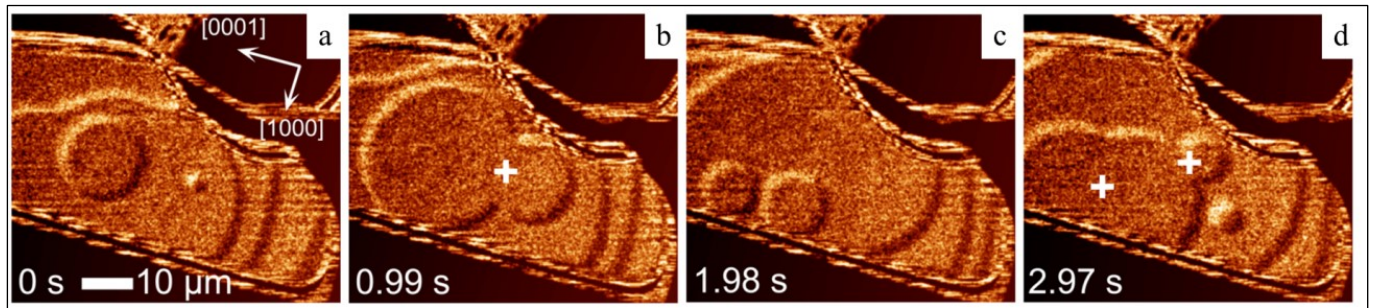


Figure 24 : Croissance d'une surface prismatique de glace  $I_h$  grâce à une nucléation 2D. Les conditions de déposition sont telles que  $T = 270,95\text{K}$  et  $SS$  est très faible. La séquence montre la croissance à 0 s (A), 0.99 s (B), 1.98 s (C) et 2.97 s (D), tiré et adapté de Sazaki *et al.*(122).

#### 2.4.1.1.2.2 Croissance en hélice

Il s'avère que la croissance des faces cristallines est souvent observée à plus faible sursaturation. Ceci est dû aux défauts qui perturbent l'ordre du réseau de manière locale et induisent des rebords. Dans ce cas, le mécanisme de croissance est la 'dislocation en hélice' et provient du partage d'un site par deux plans cristallins (123). La demi-marche qui apparaît devient le vecteur de croissance du cristal. L'incorporation des adsorbats, dans les défauts de cette couche, mène la croissance : le bord de la marche incorpore les adatoms et se renouvelle constamment (124). Ce mécanisme est uniquement basé l'incorporation des adatoms, d'où son efficacité à plus faibles sursaturations. Le cas d'une croissance avec un rebord droit (i.e. rayon de courbure infini) se rapproche ainsi du taux de croissance idéal. Dans le cas d'une spirale, cela équivaut à regarder le rayon de courbure : plus le rebord est proche du point d'émergence (rayon de courbure faible), plus le taux de croissance est faible puisque le rayon se rapproche du rayon critique ( $r^*$  auquel l'incrément du  $\Delta G_V$  associé à la croissance compense l'incrément de  $\Delta G_S$  associé à la surface du rebord). L'étalement latéral semble constant, ou tout du moins, il y a maintien de l'espacement des rebords : la quantité de matériel nécessaire pour faire une boucle au centre est faible mais la sursaturation nécessaire est grande, alors qu'à l'extérieur, la sursaturation nécessaire est faible. Ces deux effets opposés se compensent et maintiennent le taux de croissance des marches constant.

Comme pour la croissance bidimensionnelle, le facteur critique est la distance de diffusion face à la distance entre les rebords. Une faible sursaturation ne peut soutenir que les marches à grand rayon de

courbure d'où l'espacement conséquent des rebords : la croissance est lente puisque la probabilité pour les adatoms de trouver des sites d'incorporation est faible (Figure 25 a). À l'inverse, à plus haute sursaturation (Figure 25 b), les marches sont rapprochées, ont un rayon de courbure plus petit et une croissance rapide.

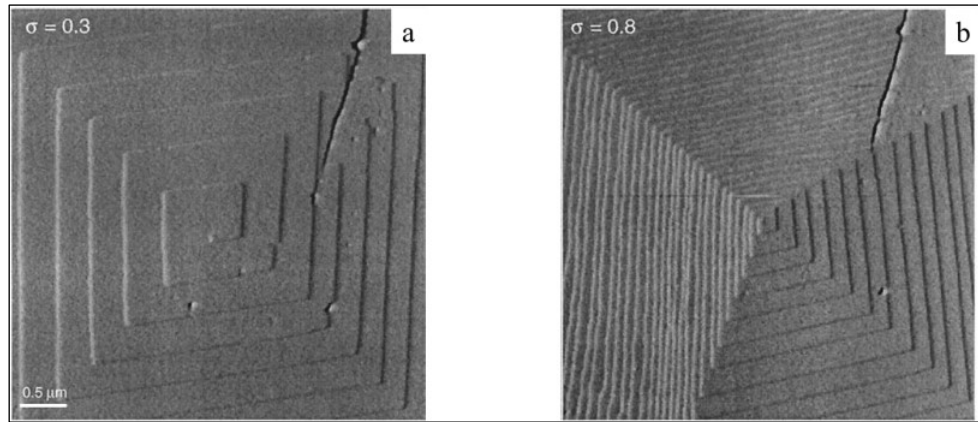


Figure 25 : Propagation d'une dislocation en hélice lors de croissance de calcite. À a) faible sursaturation ( $\sigma = S_i = 0,3$ ) et b) haute sursaturation ( $\sigma = S_i = 0,8$ ), tiré et adapté de Teng *et al.* (125).

Comme expliqué plus haut, la croissance en hélice ne fait intervenir aucune étape de nucléation d'où l'observation d'un taux de croissance immédiat, dès l'existence d'une sursaturation. Elle est proportionnelle à la surface des rebords exhibés puisqu'ils sont les seuls sites d'incorporation possible. Le taux de croissance bidimensionnel quant à lui, est une analogie à la fréquence de nucléation hétérogène (des marches dans ce cas), d'où la nécessité d'une sursaturation critique (Figure 26).

Enfin, pour finir, il est important de noter qu'il a été supposé que l'incorporation des molécules incidentes est spontanée, non seulement par simplification conceptuelle mais aussi puisque, dans notre cas, le coefficient d'accommodation massique est supposé unitaire. Le coefficient de collage ('sticking coefficient') ou autrement appelé coefficient d'accommodation massique, ou coefficient d'incorporation ( $\alpha_{incorp}$ ) est le ratio entre le nombre de molécules adsorbées et le nombre total de molécules incidentes par unité de temps.

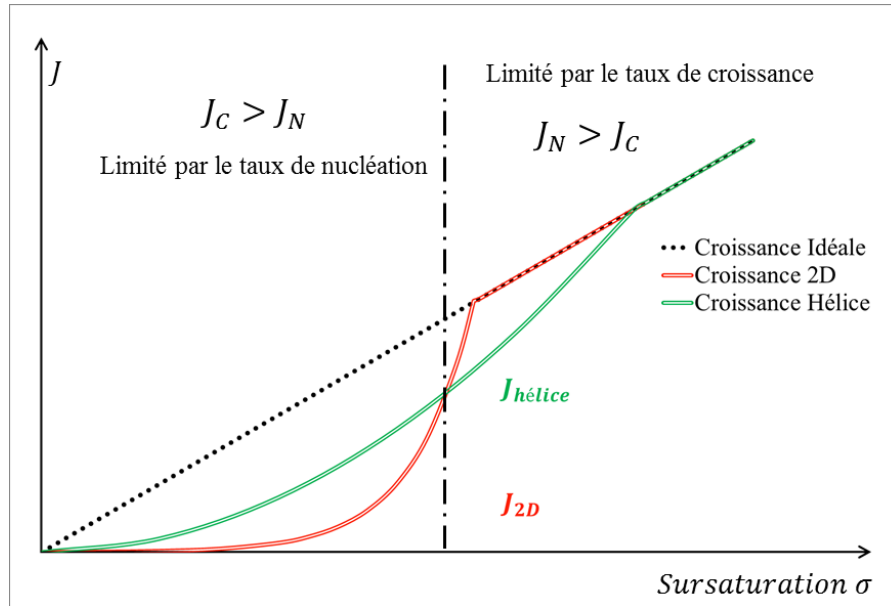


Figure 26 : Taux de croissance des trois mécanismes de base.  
Le taux de croissance idéal est représenté par la ligne pointillée noire.

Celui-ci est compris entre 0,4 et 1 pour l'eau sur la glace à 180 K (126) mais est souvent considéré comme égal à l'unité sous 190 K (127). Évidemment, il est nécessaire que le temps d'analyse soit plus grand que le temps moyen de diffusion afin d'obtenir une valeur représentative de l'incorporation (car le temps de résidence peut être plus court si la désorption domine), critère à vérifier avant toute expérimentation.

Pour finir, nous statuerons sur l'influence de la sursaturation sur la morphologie du cristal, étant donné qu'elle domine les mécanismes de croissance et les vitesses de croissance des faces cristallines.

#### 2.4.1.1.3 Morphologie influencée par la sursaturation

Pour un solide, l'énergie de surface est anisotrope : chaque plan cristallographique a sa propre énergie de surface dépendamment de sa densité de sites et de l'orientation des molécules dans ce plan. À l'équilibre (ou à faible sursaturation), les plans dont l'énergie de surface est la plus faible seront favorisés : la forme externe est donc façonnée par la minimisation totale de l'énergie libre du cristal.

Dans le cas de la glace hexagonale, la forme de base est la plaque hexagonale, exposant préférentiellement le plan basal  $\{0001\}$  et les faces prismatiques  $\{10\bar{1}0\}$  (Figure 27 a).

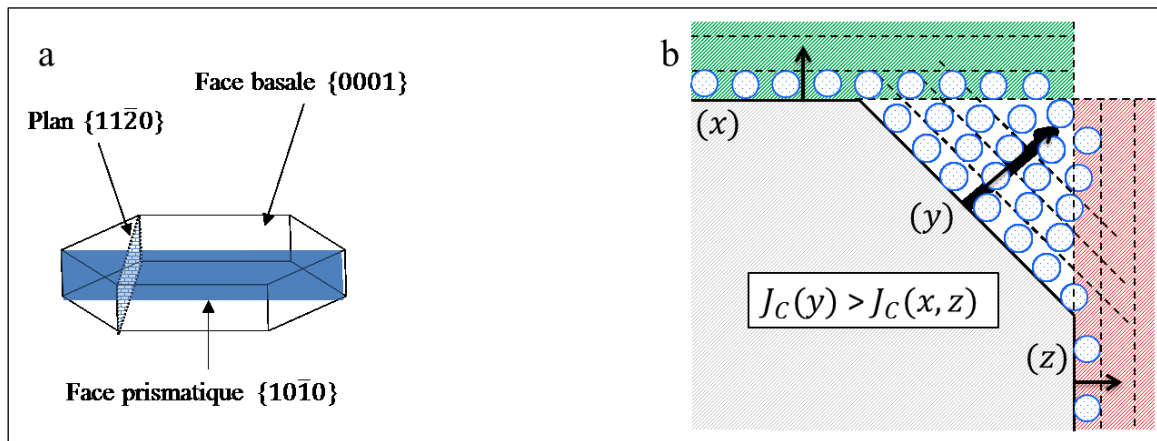


Figure 27 : Croissance cristalline.

Forme basique (à faible sursaturation) d'un cristal de glace exposant la face basale, les faces prismatiques et une face transverse  $\{11\bar{2}0\}$  et b) une représentation schématisée de la croissance rapide d'un plan cristallin qui disparaît au profit des autres faces dont la croissance est plus lente.

Les vitesses de croissance relatives des plans cristallins modifient la morphologie globale du cristal, et dépendent fortement de l'énergie de surface, de la sursaturation ainsi que du mécanisme de croissance en jeu. Les faces qui croissent le plus rapidement (quel que soit le mécanisme) sont celles dont l'orientation des molécules ainsi que leur arrangement permettent l'insertion de nouvelles molécules, ne nécessitant qu'un faible apport énergétique (d'où une grande énergie pour la désorption). Leur croissance rapide mène à la disparition de celle-ci (voir Figure 27 b). Ainsi, l'orientation des molécules, leur état énergétique, d'où plus largement, leur énergie de surface, influent, de concert avec la sursaturation, la morphologie finale pour des conditions finies. À cela s'ajoute évidemment la température, la présence d'impuretés, ou d'autres fluctuations environnementales (vents) qui modulent l'aspect des cristaux.

Le diagramme de morphologie de Nakaya (128) (dans le domaine de la phase hexagonale, Figure 6) en est un exemple et montre la dépendance fine de la morphologie des cristaux de glace aux conditions de sursaturation et de température. Pour décrire concisément les différentes morphologies trouvées : à faible sursaturation, les cristaux exposent la forme basique, de plaques hexagonales, excepté entre  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $-10^{\circ}\text{C}$  où la croissance est colonnaire. À plus grande sursaturation, les plaques s'affinent, et exhibent



des structures dendritiques, néanmoins, aux plus faibles températures, qu'importe la sursaturation, les cristaux sont colonnaires (voir Figure 6). Même si ce diagramme suggère que les taux de croissance selon les différents plans cristallographiques dépendent fortement des conditions de température et de sursaturation, il n'explique pas la diversité morphologique caractéristique de la neige naturelle ou expérimentale (même crus dans des conditions identiques). Il est facile d'observer la forte sensibilité de la croissance 'contrôlée' des cristaux par les conditions environnementales, une sensibilité accrue dans le cas de la glace, comme le montre la Figure 28, où on observe la difficulté de reproduire avec précision les morphologies, due à la forte dépendance de celle-ci aux légers changements de pression (taux de croissance), température (diffusion de surface, tension de surface) ou présence d'impuretés (chimie de surface)...

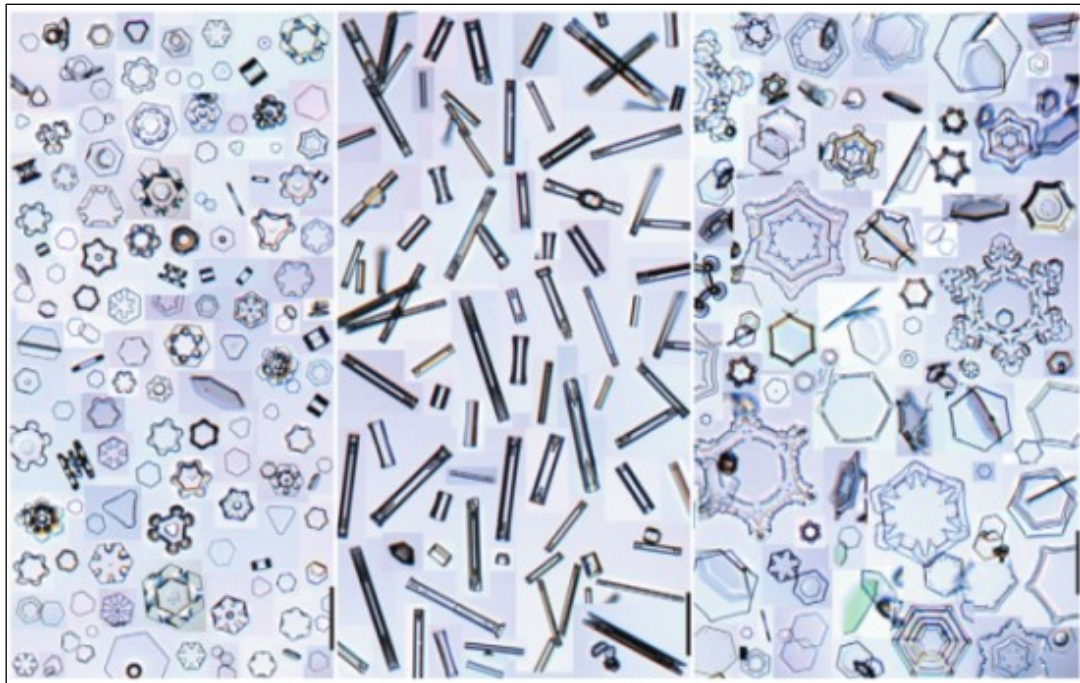


Figure 28 : Cristaux de glace de laboratoire.

À gauche,  $T = -2^{\circ}\text{C}$ , (milieu)  $T = -5^{\circ}\text{C}$  et (droite)  $T = -15^{\circ}\text{C}$  à faible sursaturation. Les échelles verticales représentent  $100\ \mu\text{m}$ , tirée de Libbrecht (25).

Jusqu'à présent, le but a été de d'introduire les concepts microscopiques liés à la nucléation et croissance des cristaux individuels. Continuant le processus de croissance, la morphologie des films épais constitue le point central du dernier paragraphe.

## 2.5 Diagramme de morphologies

Malgré nos connaissances sur la nucléation et croissance des cristaux, les différentes techniques et conditions de déposition mènent à la croissance de morphologies très distinctes. Cette dernière partie traite du diagramme de morphologies, tout d'abord des films métalliques ainsi que des mécanismes sous-jacents à leur formation.

Quatre processus (à l'échelle atomique) en compétition contrôlent la progression morphologique macroscopique d'un film : l'ombrage, la diffusion de surface, la diffusion dans le volume et la désorption. L'ombrage provient des contraintes géométriques imposées aux molécules incidentes face aux surfaces accessibles, se manifeste au niveau atomique, microscopique et macroscopique et est la principale origine de la rugosité. Les processus de diffusion et désorption sont dans leur cas quantifiés grâce aux énergies d'activation comme vu précédemment. Si l'un ou plusieurs de ces processus domine (dépendamment de la température du substrat), il va gouverner la morphologie finale du film. Les films épais, de l'ordre au moins du micron, sont définis comme des épaisseurs permettant l'évolution de la morphologie du film durant sa croissance afin d'obtenir l'état caractéristique des conditions de croissance. Au contraire des films minces, la nature chimique du substrat et du matériau déposé n'entrent pas en compte lorsque l'on parle de films épais : bien que les effets de mouillage soient effectifs sur les premières couches, leurs influences disparaissent après quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ainsi, seules la température du substrat, l'énergie cinétique incidente du matériau de déposition, le taux de déposition ou encore la présence de gaz résiduels ou d'impuretés, affectent la morphologie finale du dépôt.

La science des mécanismes de croissance et de la morphologie des films épais a été développée dès les années 70, initialement à des fins industrielles (revêtements pour propriétés optiques, anti-corrosion...), sur des films métalliques et d'oxydes. L'émergence de ce domaine d'étude provient des conditions usuelles de déposition (DPV : déposition physique en phase vapeur – évaporation et ionisation) : loin de l'équilibre thermodynamique, à très haute sursaturation et possiblement à concentration d'impuretés élevée, menant à la croissance de films polycristallins, riches en défauts avec une composition

chimique, une porosité, une surface exposée... extrêmement variables, autrement dit, un film dont les propriétés (optique, mécanique, réactionnelle...) diffèrent radicalement de celles du matériau pur.

Plusieurs noms tel que, Movchan et Demchishin en 1969, Thornton en 1974, Grovenor 1984, ou encore Barna en 1988, ont participé à l'élaboration d'un diagramme de morphologie basé principalement sur le rapport de la température du substrat sur la température de fusion du matériau déposé. Certains ont ajouté une deuxième dimension, afin de décrire les techniques de déposition plasmonique (pulvérisation (Thornton), pulvérisation assistée par ions (Messier)), en montrant l'évolution morphologique du film en fonction de la pression en gaz inerte ou encore, en faisant varier la concentration d'impuretés dans la phase déposée (Barna).

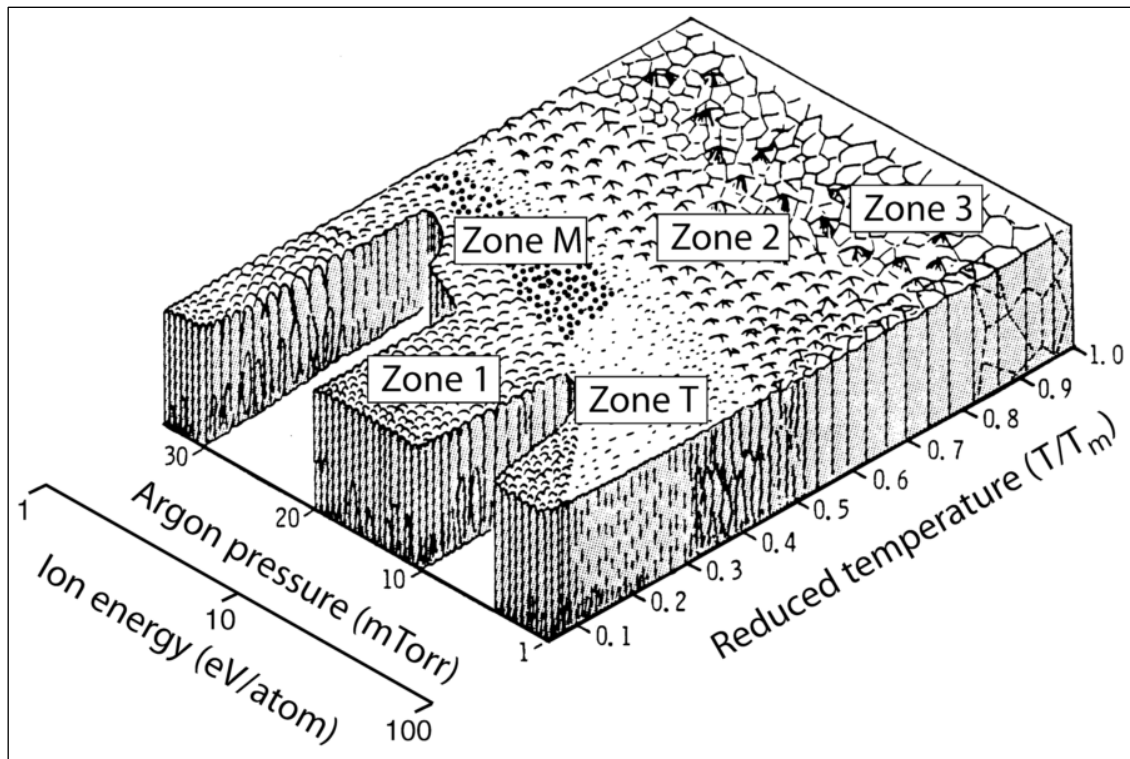


Figure 29 : Diagramme de morphologie pour les films colonnaires fins (MSZ).

Les variables manipulables sont la température réduite (en abscisse) où  $T$  est la température du substrat et  $T_m$ , la température de fusion du matériau déposé. Étant donné que ce diagramme a été développé par des films déposés par pulvérisation cathodique, l'axe des ordonnées est représenté soit suivant la pression d'argon dans la chambre, soit par l'énergie des ions déposés. Tiré et adapté de Lakhtakia & Messier (129).

Tous exhibent les mêmes zones de base, avec trois domaines distincts : Zone1 [ $\frac{T_S}{T_F} < 0.3$ ], Zone2 [ $0.3 < \frac{T_S}{T_F} < 0.5$ ] et Zone3 [ $0.5 < \frac{T_S}{T_F} < 1$ ] (avec  $T_S$ , la température du substrat et  $T_F$ , la température de fusion du matériau déposé). Dès 1974, la Zone1 est divisée en trois zones, qualifiées de Zone1, ZoneM et ZoneT, dont l'étendue selon les plages de température varie suivant l'énergie du matériau déposé.

Ci-dessous seront développés la morphologie et les mécanismes de croissance supposés des différentes zones. Le diagramme de Thornton (Figure 29) résume toutes les zones morphologiques suivant les techniques de déposition par plasma ou par évaporation, et est le plus largement utilisé dans la littérature.

## 2.5.1 Techniques de déposition

Comme précisé plus haut, deux techniques principales de déposition ont été utilisées pour développer ces diagrammes de morphologie : la pulvérisation et l'évaporation. Les matériaux de faible température de fonte (métaux et oxydes) se font vaporiser par chauffage résistif à des taux de déposition variant entre  $1 \times 10^4$  et  $2,5 \times 10^5$  Å.min<sup>-1</sup> dans des environnements de faible pression. La pulvérisation est une technique où le matériau de revêtement est éjecté de la source par bombardement de particules hautement énergétiques (généralement de l'argon ionisé qui transfère une partie de son énergie cinétique, équivalente ou supérieure à l'énergie de liaison du matériau cible, entre 10 et 100 eV, bien supérieure à l'énergie thermique accessible par évaporation). Dans notre cas, nous avons utilisé la vaporisation à température pièce. Les molécules incidentes arborées ainsi une énergie  $k_B T$  à  $\sim 20^\circ\text{C}$ , soit à 25 kJ/mol.

## 2.5.2 Zones de morphologies distinctes

### 2.5.2.1 Zone 1 : faibles températures

La Zone1 (à  $\frac{T_S}{T_F} < 0.3$ ) est morphologiquement caractérisée par la croissance de colonnes coniques surmontées par des dômes (communément appelées 'chou-fleur') et séparées par des joint de grains de

plusieurs nanomètres de diamètres. Dans cette plage de déposition, l'ombrage prédomine puisque l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion est trop élevée pour l'énergie thermique fournie par le substrat d'où leur nature amorphe. Due à l'absence de mobilité, les molécules collent à la surface, au point d'impact, la moindre aspérité interceptant le plus de flux, croît le plus vite (Figure 30 b à g). Ainsi, la rugosité du support est accentuée au cours de la croissance par l'effet d'ombrage et étant donné l'inaccessibilité de certaines surfaces, le film est poreux (plus on descend en température), de faible densité, et présente de grandes fissures externes. Deux facteurs influent ce mécanisme : la rugosité du substrat, exagérée avec l'épaisseur grandissante du film (Figure 30 h), et l'angle du faisceau incident, augmentant la porosité avec l'obliquité d'incidence. Ci-dessous, le schéma du mécanisme de croissance proposé pour la Zone1 (Figure 30 a), montre la compétition de croissance des cônes, dont la taille suit une loi de puissance.

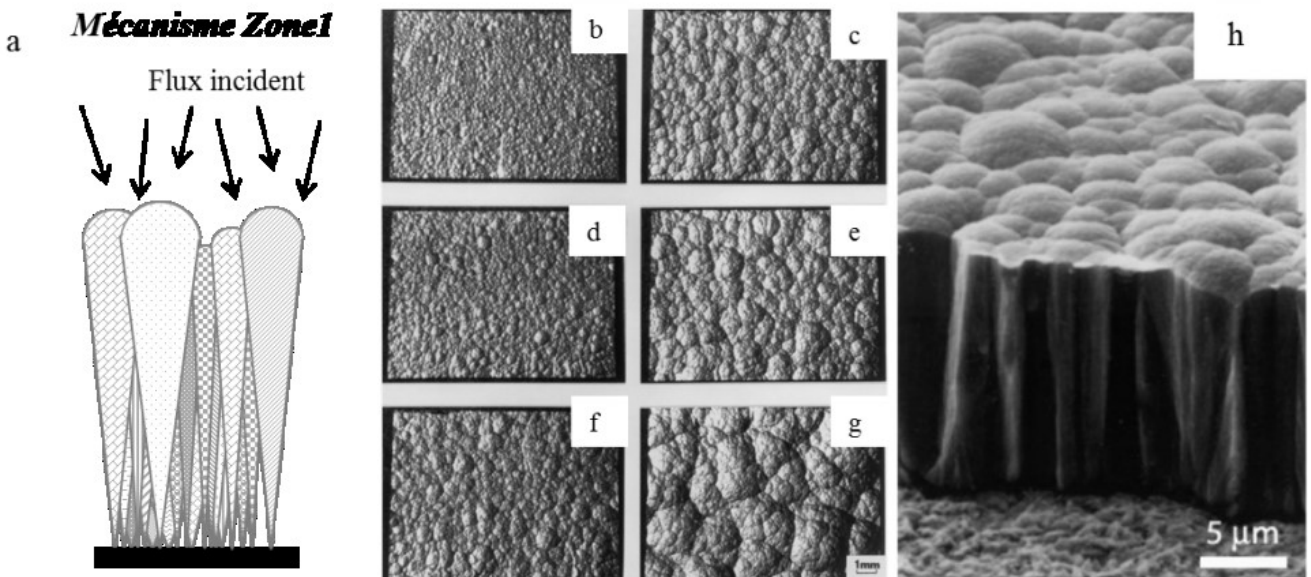


Figure 30 : Mécanisme de croissance de la Zone1.

a) Mécanisme de croissance conique (Zone1), (b-g) Micrographies MEB d'un film (de morphologie Zone1) de 45 mm d'épaisseur de graphite pyrolytique. D'épaisseur respectives de 1, 4, 11, 14, 20, and 45 mm pour les images (b-g) et h) Coupe d'un film amorphe (de morphologie Zone1) de silicone hydrogéné sur un substrat rugueux. Images tirées de Lakhtakia & Messier (129).

### 2.5.2.2 Zones de transition

Deux zones constituent la zone de transition entre  $0.2 < \frac{T_S}{T_F T} < 0.4$  caractérisées par l'accroissement progressif de l'énergie et de la mobilité des adsorbats compétitionnent avec la pression du gaz inerte (inhibant la mobilité des adsorbats par collisions). La ZoneT, à faible pression, où grâce à la diffusion, les adsorbats surpasse la rugosité du substrat et l'ombrage, pour faire croître un film où la surface est lisse, et où les grains sont difficilement discernables à cause de la plus grande densité. Elle est ainsi définie comme la morphologie limite de la Zone1 sur un substrat lisse. Dans la ZoneM, à plus haute pression d'argon (i.e. molécules incidentes de faible énergie), la croissance est de type 'allumettes' (au lieu de cône) : des colonnes parallèles surmontées par des dômes (Figure 31 a) confèrent une rugosité s'approchant de celle de la Zone1.

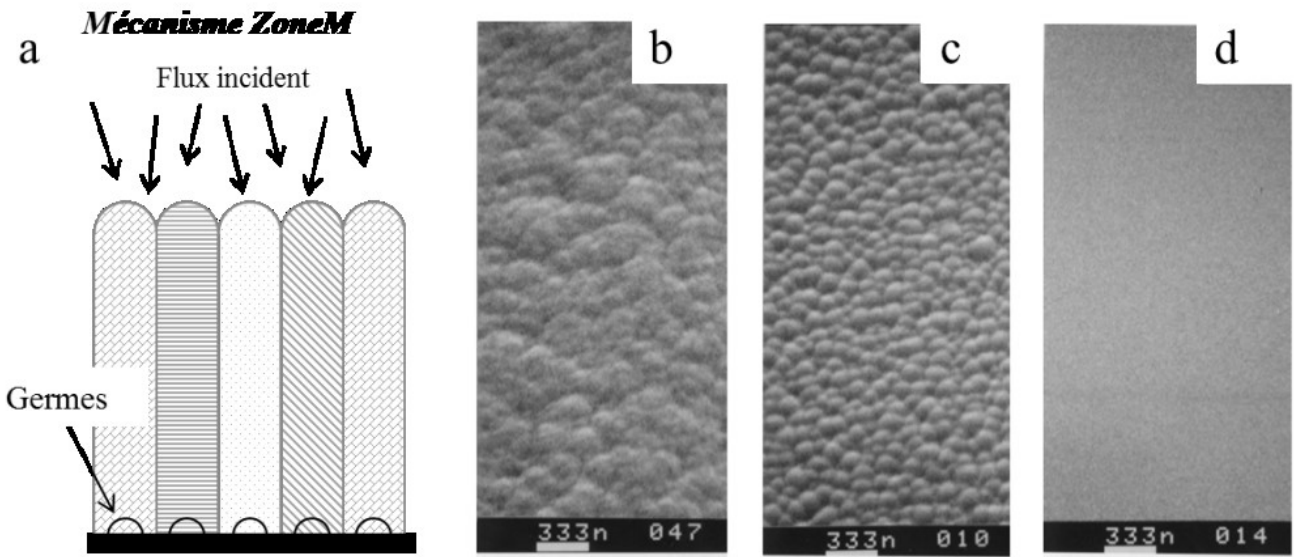


Figure 31 : Mécanisme de croissance de la ZoneM.

a) Mécanisme de croissance de la ZoneM, b-d) Micrographies de dépôts de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'oxyde de tungstène (RF sputtering) dans un mélange oxygène-argon à (b)  $P = 4 \times 10^{-2}$  Torr : Zone1, (c)  $P = 2,5 \times 10^{-2}$  Torr : ZoneM et (d)  $P = 5 \times 10^{-3}$  Torr, ZoneT (129).

Comparativement à la Zone1 (Figure 31 b), la différence réside dans la mobilité des adsorbats : la matière incidente est répartie plus équitablement, la distribution de taille des colonnes est fine (Figure 31 c) et la surface s'aplanit avec la diminution de pression (Figure 31 d).

Les morphologies des zones 1, M et T sont distinctes visuellement mais créent un continuum dans leur mécanisme de croissance (regroupement, ombrage, compétition pour la croissance, affectés par les phénomènes de mobilité) ainsi que leur morphologie.

### 2.5.2.3 Zone2 : croissance contrôlée par la diffusion de surface

L'augmentation de température ( $0.5 < \frac{T_S}{T_F} < 0.7$ ) (130) encourage la diffusion de surface, des joints de grains, et augmente le diamètre des grains. Les germes présentant les propriétés de croissance favorables dans les conditions de déposition croient sur l'entière épaisseur du film cristallin (Figure 32 a). La croissance dépend des probabilités de condensation des faces cristallines et des caractéristiques de diffusion de la surface : comme vu dans les paragraphes précédents, les cristaux vont croître selon l'épaisseur et exhiberont, en surface, un film orienté selon les faces présentant minimisant l'énergie globale de celui-ci (Figure 32 b).

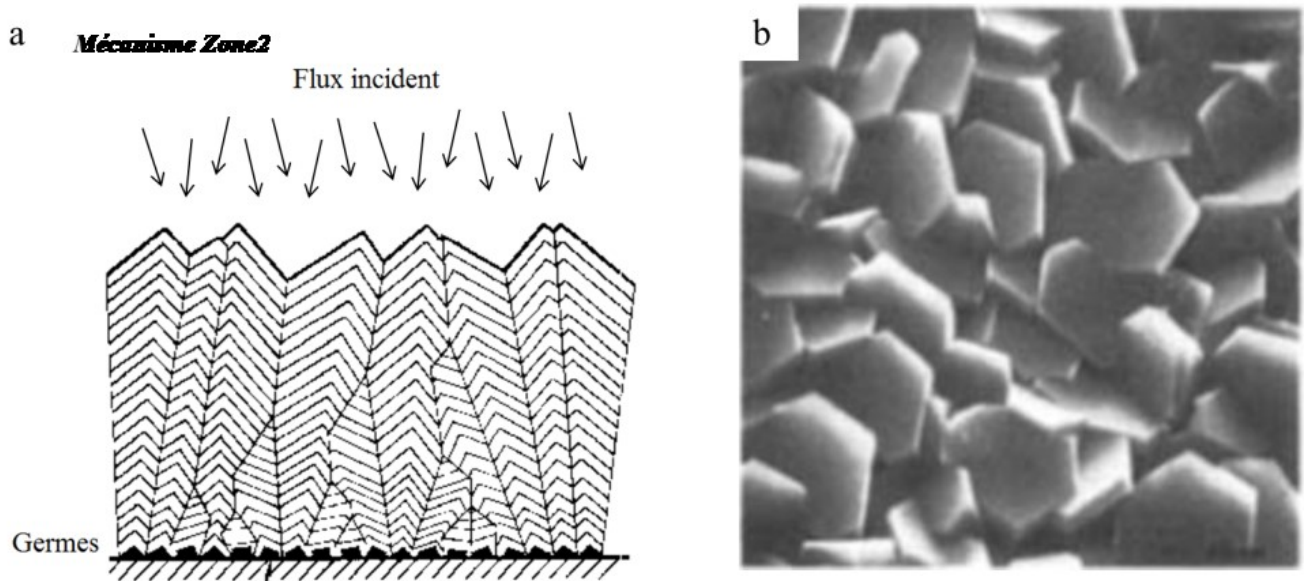


Figure 32 : Mécanisme de croissance de la Zone2.

a) Mécanisme de croissance de la Zone2, b) Surface de zinc déposé sur un substrat d'acier à  $T/T_m \approx 0.6$  (tiré de Thornton (91) d'après Neirynek *et al.* [1974]).

Comme pour les zones précédentes, la densité des films augmente avec l'épaisseur jusqu'à un plateau qui est proche de la densité du volume : certains grains croient au détriment de leurs voisins, augmentant ainsi la taille des grains avec l'épaisseur du film.



#### 2.5.2.4 Zone3 : diffusion dans le volume

La température seuil pour observer la Zone3 est à partir de  $0.7 < \frac{T_S}{T_F 3}$  (Kameneva) mais peut descendre jusqu'à  $0.5 < \frac{T_S}{T_F 3}$  dépendamment de la concentration d'impuretés, de la préparation de la surface ou encore du taux de déposition.

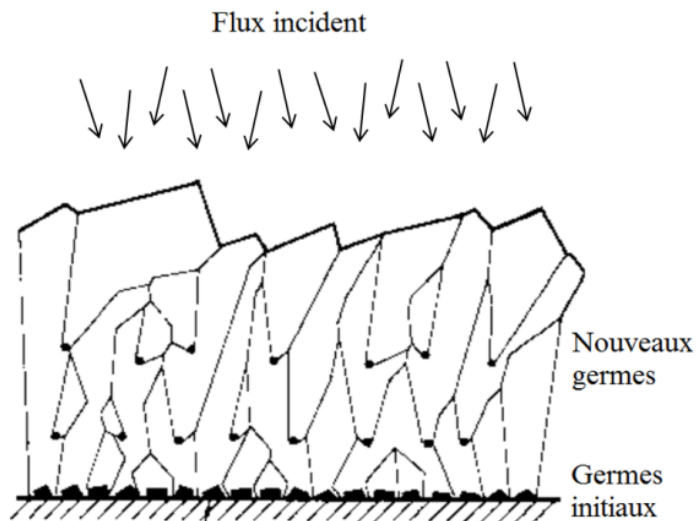


Figure 33 : Mécanisme de croissance de la Zone3.  
La nucléation de nouveaux germes est périodique.

Celle-ci est caractérisée par la croissance de grains équi-axiaux (par diffusion dans le solide) et par la nucléation périodique de nouveaux grains sur les faces en croissance (Figure 33). Ainsi, la densité de grains est constante à travers la croissance ainsi que leur taille approximative.

Ces zones et leurs délimitations sont évidemment approximatives et dépendent du mode de déposition ainsi que du matériau étudié. Bunshah (131) ont observé la Zone3 à des ratios de température aussi faibles que 0,4 pour certains matériaux tel le molybdène; la ZoneT peut ne pas être observée comme dans les publications de Movchan *et al.* (extrait de Messier (132) et enfin, à de faibles température, Cartwright *et al.* (133) ont constaté l'émergence d'une nouvelle morphologie pour la glace (ZoneS, en éponge).



### 2.5.3 Évolution de la morphologie

Nombreux facteurs peuvent altérer la microstructure d'un film.

La minimisation de l'énergie du film, provenant de la minimisation des énergies interfaciales et de surface (substrat/film, gaz/film et joints de grains), façonne la surface visible. Cette minimisation se fait depuis les 1<sup>ères</sup> étapes, signifiant que la forme approximative des cristallites reste identique sur toute l'épaisseur du film ainsi que la forme de la fonction de distribution de taille.

La compétition entre diffusion (croissance épitaxiale) et vitesse d'enfouissement (i.e. la pression) se joue sur les effets géométriques : à température équivalente, une grande vitesse d'enfouissement mènera la morphologie vers la zone morphologique à température plus faible (limitant la diffusion par l'ensevelissement et à la diminution de la taille des grains) (134). Le même effet existe lors de l'accumulation de gaz résiduels : même sur un substrat lisse, leur adsorption provoque l'apparition de fissures dans le film (altération de la cristallinité (135), porosité (134)).

Cela clôture ce chapitre sur les concepts nécessaires à l'interprétation de nos résultats.

Le chapitre suivant présente la méthode expérimentale qu'est le MEB-cryogénique ainsi que ses inconvénients face au matériau déposé et observé.

# **Chapitre 3**

## **Technique expérimentale et protocole**

Sous-estimé à ses débuts à cause de la faible résolution accessible comparée à celle d'un microscope électronique à transmission (MET), l'utilité du MEB fut reconnue dans les années 50, lorsqu'Oatley et McMullen (136) ont montré la possibilité d'imager la 'nature tridimensionnelle' de la surface. En plus de pouvoir imager la topographie d'un échantillon, les difficultés associées à sa préparation sont quasi-inexistantes et permet l'accès à la composition chimique du spécimen. Cet éventail de techniques d'analyse ainsi que la variabilité de la plage de température et de l'environnement gazeux font, du MEB, une des techniques de microscopie (avec le MET) la plus répandue.

Le but de ce chapitre est l'explication concise des interactions électrons-matière, de la nature des mécanismes responsables du contraste ainsi que des influences sur l'observation des échantillons.

Dans un premier temps, les origines physiques de l'obtention des signaux seront détaillées ainsi que l'obtention du contraste à l'origine de l'image. Grâce à l'introduction ces notions, nous discuterons de l'influence de la méthode d'analyse sur les échantillons et en particulier sur la glace. Dans un deuxième temps, les caractéristiques du MEB liées à l'environnement sous vide, et les plages d'expérimentations, seront exposées. À cause des possibles altérations des échantillons ainsi que des limites des conditions d'observation acceptables, une plage expérimentale (de température et pression) est définie dans la dernière section ainsi que les estimations théoriques des conséquences physiques de la déposition de vapeur d'eau sur l'échantillon.

### 3.1 À la recherche d'une résolution atomique

Dans un premier temps, le but est d'exposer les bases et concepts physiques de l'obtention d'une image. Avant d'entamer la discussion à ce sujet, le concept de résolution doit être introduit préalablement.

La résolution (ou pouvoir de résolution) est la capacité à discerner deux zones morphologiques distinctes. Le grossissement le plus fort d'un microscope est ainsi limité par son pouvoir de résolution. Etant donné que les électrons sont bien plus petits que les atomes, il est possible (théoriquement) d'accéder à l'information de l'arrangement atomique d'un matériau (d'où l'engouement du siècle dernier pour le développement des microscopes électroniques). En s'appuyant sur l'hypothèse de de Broglie, l'énergie des électrons s'écrit telle que :  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2m_e eV)^{1/2}}$  avec  $m_e$  la masse de l'électron,  $V$  le potentiel appliqué et  $e$ , la charge d'un électron. Ainsi, la résolution de l'appareil est accessible grâce à l'approximation de l'équation d'Abbe :  $\Delta x = \frac{1,22 \lambda}{\beta}$ , où  $\beta$  est le demi-angle des électrons incidents sur l'échantillon. Pour un voltage d'accélération de 5 kV (choisi dans nos expériences, ce choix est détaillé plus loin), la longueur d'onde des électrons incidents est d'environ  $1,7 \times 10^{-11}$  m et la résolution d'environ  $2 \times 10^{-9}$  m. Evidemment, comme il sera vu plus tard, il n'est pas possible, de manière pratique, d'accéder à ce genre d'échelle de résolution à cause des contraintes physiques imposées par le microscope (source, lentilles, détecteurs) ainsi que par les gaz résiduels et l'échantillon (nature de celui-ci, effets de charge, effets de bords...).

#### 3.1.1 Principe d'obtention d'une image

Le principe général du fonctionnement d'un MEB (137) provient de l'émission d'électrons primaires (par une pointe de tungstène), leur focalisation à travers diverses ouvertures et lentilles magnétiques pour finir par leur convergence en un 'point' de l'échantillon. Ainsi, l'imagerie d'une zone de l'échantillon s'effectue grâce à un processus de balayage, autrement dit la focalisation du faisceau en plusieurs points successifs du spécimen dans une zone limitée, dont la taille et le pas entre les points sont déterminés par le grossissement. Lorsque les électrons collisionnent avec le substrat, les interactions électrons primaires (é)-spécimen produisent l'apparition d'électrons induits (secondaires,

rétrodiffusés, Auger) et de photons, transportant de l'information sur la topographie, et la composition de celui-ci. Ci-dessous, la Figure 34 résume les signaux émis dans un microscope électronique.

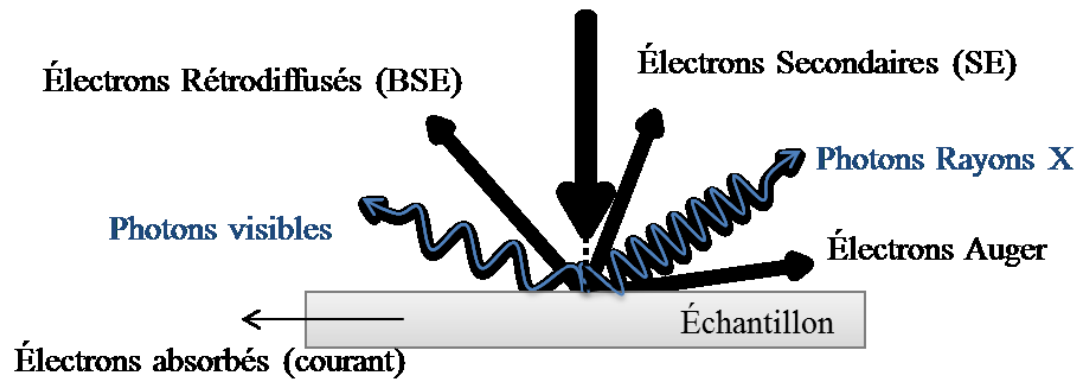


Figure 34 : Signaux réfléchis générés lors des interactions (é)-spécimen. Les plus communément utilisés au MEB sont les BSE et SE.

Les électrons les plus communément utilisés dans un MEB sont les électrons secondaires (secondary electrons : SE) et rétrodiffusés (backscattered electrons : BSE). Ainsi, le principe global de l'obtention de l'image réside dans la collecte pour chaque 'point' (i.e. pixel) de l'intensité du signal des électrons 'émis par la surface' (SE et BSE), l'intensité étant dépendante de la composition, de la topographie ou encore de l'arrangement atomique.

### 3.1.1.1 Signaux émis

Lorsque les électrons primaires entrent dans l'échantillon, ils subissent des collisions au sein du volume jusqu'à leur réémission sous une quelconque forme ou leur thermalisation (dissipation de l'énergie en excès et incorporation dans l'échantillon). Leur pénétration (et réémission) dépend de leur énergie et trajectoire initiales ainsi que des collisions inélastiques subies au sein du solide. Ces altérations peuvent (en partie) être décrites en une variable qu'est le libre parcours moyen inélastique (IMFP : inelastic mean free path, Figure 35 a), représentant la distance moyenne entre deux événements d'échange énergétique au sein du solide.

Les interactions inélastiques ont deux effets sur les électrons incidents : leur diffusion, grâce aux interactions attractives coulombiennes du noyau (plus le champ électrostatique de l'atome est fort, plus

l'électron sera dévié de sa course initiale) et le transfert d'une partie de leur énergie aux électrons du solide, qui s'en accommodent par excitation électronique ou ionisation des atomes du solide. L'occurrence de ces phénomènes est représentée grâce à la section-efficace d'interaction du projectile avec les atomes de l'échantillon. Celle-ci, proportionnelle au rapport  $\frac{Z^2}{E_0^2}$ , exprime la plus grande probabilité d'être diffusé si l'énergie de l'électron primaire ( $E_0$ ) est faible traversant un échantillon de numéro atomique élevé ( $Z$ ). Par déduction, l'IMFP est ainsi proportionnel à  $\frac{1}{\sigma n}$  (où  $\sigma$  représente la section efficace d'interaction et  $n$ , la densité en nombre). Pour résumer, de manière générale, plus l'IMPF est grand (pour une énergie fixée), plus le volume d'interaction électron-matière est grand et l'image obtenue provient ainsi des couches en profondeur.

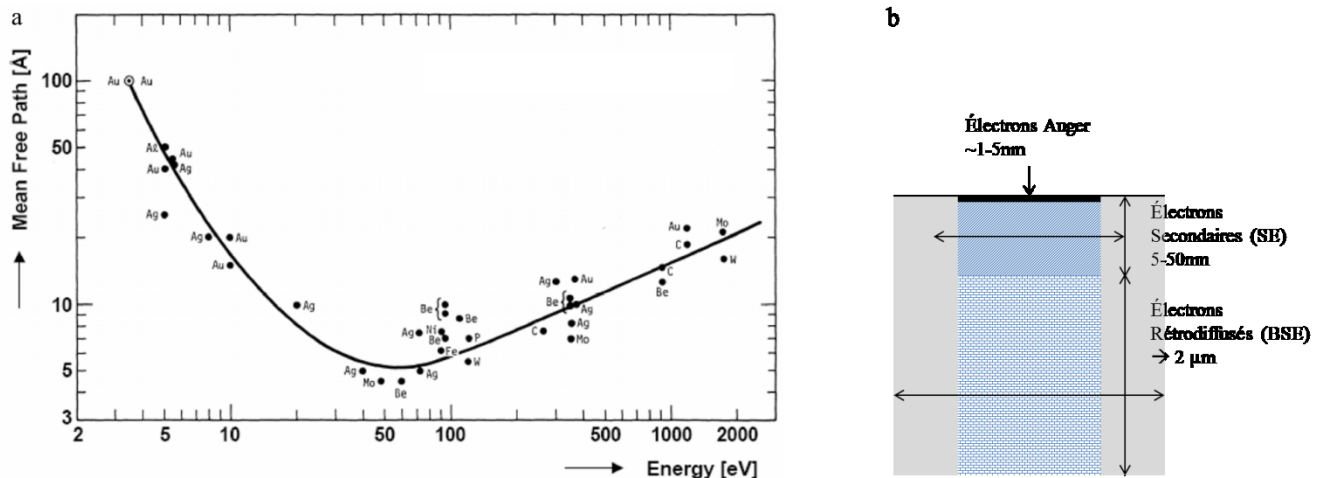


Figure 35 : IMPF et profondeur d'échappement.

a) Libre parcours moyen des électrons au sein du matériau, tiré de Somorjai (98) b) Profondeur d'échappement des électrons secondaires et rétrodiffusés, les flèches horizontales représentent les tendances des volumes d'interaction.

L'IMFP en fonction de l'énergie des électrons est montré sur la figure ci-dessus. À 50 eV, on observe un minimum de celui-ci marquant la séparation entre deux types d'électrons émis : les électrons secondaires (SE : secondary electrons), de faible énergie, provenant de la surface (jusqu'à environ 50 nm de profondeur) et les électrons rétrodiffusés (BSE : backscattered electrons), de haute énergie, provenant du volume (jusqu'à 2 μm de profondeur). La notion d'IMFP est extrêmement importante, non seulement pour l'interprétation des résultats (l'image obtenue provient-elle de la surface ou du massif ?)

ainsi que pour guider l'expérimentateur dans l'ajustement de la tension du faisceau suivant le matériau étudié.

### 3.1.1.2 Signaux utilisés

Les deux signaux (SE et BSE) sont communément utilisés pour imager en MEB (138).

Les *électrons secondaires* proviennent de la collision entre les électrons primaires et ceux faiblement liés aux atomes (i.e. de l'ionisation de l'échantillon). Les électrons excités (provenant de la bande de conduction ou de valence) se propagent dans l'échantillon en subissant des collisions inélastiques, et sont ainsi réémis de manière isotrope. Étant donné qu'ils sont de faible énergie, ceux qui émergent de l'échantillon proviennent uniquement des premiers nanomètres de profondeur, comportant ainsi exclusivement l'information de surface (car leur probabilité d'échappement diminue exponentiellement avec la profondeur). Au-delà de la valeur minimale de 50 eV, la contribution des BSE provenant des couches inférieures (Figure 35 b) devient de plus en plus importante. Les *électrons rétrodiffusés* sont les électrons primaires dont les événements de diffusion les ayant redirigés vers la surface, avec une énergie égale ou inférieure  $E_0$ .

### 3.1.1.3 Obtention du contraste

Un courant positif est appliqué à une grille située au-dessus de l'échantillon, attirant et orientant les électrons émis par la surface vers le détecteur. Dans le cas des SE, l'information obtenue est principalement due à la topographie : l'image présente des régions plus claires que d'autres, représentant les intensités des électrons collectés. Les SE provenant d'une surface éloignée, ou cachée du détecteur à cause de la topographie, apparaîtront plus sombres que celles qui font face au détecteur. Étant donné leur faible énergie, ils sont rapidement atténués et bloqués par les anfractuosités rencontrées. De plus, si l'échantillon est mince (effet de bord), les électrons peuvent atteindre les différentes surfaces constituant l'arête, provoquant une augmentation importante du signal (voire la saturation, d'où l'aspect blanc des arêtes, d'où la perte totale de l'information). Le contraste topographique est donc dû à la position du détecteur face aux surfaces émettrices, permettant de donner un aspect tridimensionnel à l'image. L'image est ainsi composée d'une 'ligne de base linéaire' relative

à l'éloignement du détecteur. Le contraste et la luminosité varient en fonction de la morphologie mais aussi de l'énergie des électrons incidents, leur pénétration (nature du matériau, inclinaison) et d'autres facteurs (aberrations, BSE apportant l'information du volume) pouvant affecter la qualité de l'image.

Afin de constituer une image, le faisceau d'électrons balaie la surface et dépendamment du grossissement, avec un pas spécifique pour une plage finie. L'image s'affiche en simultané sur le moniteur : l'intensité de chaque pixel provient de l'intensité du signal perçu. L'image obtenue est codée en 8-bit avec une échelle de gris : les différences d'intensité pour chaque pixel proviennent principalement, comme vu plus haut, de la topographie. Pour les matériaux multi-composés, les changements de composition peuvent aussi contribuer au contraste. De fait, une image bidimensionnelle donne une information tridimensionnelle : un pixel de faible intensité va représenter soit un creux soit une partie cachée par un promontoire. Ainsi, bien que l'information topographique soit contenue dans un support 2D, il est toujours recommandé d'être vigilant lors de l'interprétation des données : un contraste trop fort peut provoquer une perte de données et mener à une conclusion erronée.

La physique du microscope a été écartée jusqu'à présent afin de se concentrer sur les principes d'obtention d'images. Néanmoins, il est nécessaire de survoler les concepts de focalisation des électrons afin d'en expliquer les effets sur l'image ainsi que leurs effets sur l'échantillon observé.

## **3.2 Les altérations des images**

L'altération des images provient principalement de deux sources à ajuster qu'il s'agisse des aberrations dues à la focalisation (autrement dit à l'appareil) soit aux interactions électrons-spécimen.

### **3.2.1 Les aberrations dues au confinement du faisceau**

Entamons la discussion avec un rappel rapide des principes de manipulation du faisceau. Une série de lentilles électromagnétiques est utilisée pour manipuler le faisceau d'électrons en leur appliquant un courant électrique. Les champs électriques et magnétiques ainsi créés vont contraindre les électrons

dans leur trajectoire en leur appliquant des forces radiales et circonférentielles. En augmentant le courant (d'où les champs ressentis), le focus se déplace donc vers la lentille puisque les électrons se concentrent plus fortement vers l'axe médian: c'est par ce mécanisme que la taille finale ou la focale du faisceau sont manipulées (permettant de moduler et optimiser la résolution). Les aberrations introduites par la source et les lentilles électromagnétiques affectent la focalisation du faisceau et représentent un des plus grands facteurs limitant à l'obtention de la résolution idéale. Trois principaux types d'aberrations affectent fortement la qualité de l'image : l'aberration chromatique, sphérique et l'astigmatisme.

L'aberration chromatique (Figure 36 a) est due à l'éventail d'énergie des électrons primaires, d'où la focalisation des électrons dans différents plans de l'échantillon à cause des différentes longueurs d'onde issues de la source. L'aberration sphérique (Figure 36 b) quant à elle, est due au 'point de focalisation' qui en réalité, est un disque de dimension finie (appelé disque de moindre confusion), provoquant une perte nette de la résolution. Ce phénomène provient de la dépendance des angles de convergence en fonction de la position des électrons dans le faisceau : les électrons en bordure ressentent plus intensément les forces de constriction d'où un angle de convergence plus prononcé. Finalement, les lentilles sont responsables de l'astigmatisme (Figure 36 c), i.e. la déformation du faisceau dans le plan de l'échantillon, faisant apparaître les objets normalement ronds comme des ovales. Cette déformation est due aux asymétries des lentilles ou aux impuretés présentes dans les ouvertures causant des inhomogénéités dans les champs appliqués.

Ces trois aberrations sont les principales affectant considérablement la qualité de l'image, les formes et résolution pouvant être acétées jusqu'à la perte totale de toute information. Outre ces paramètres à ajuster, la deuxième source de déformation de l'image provient des interactions même entre électrons et échantillon.



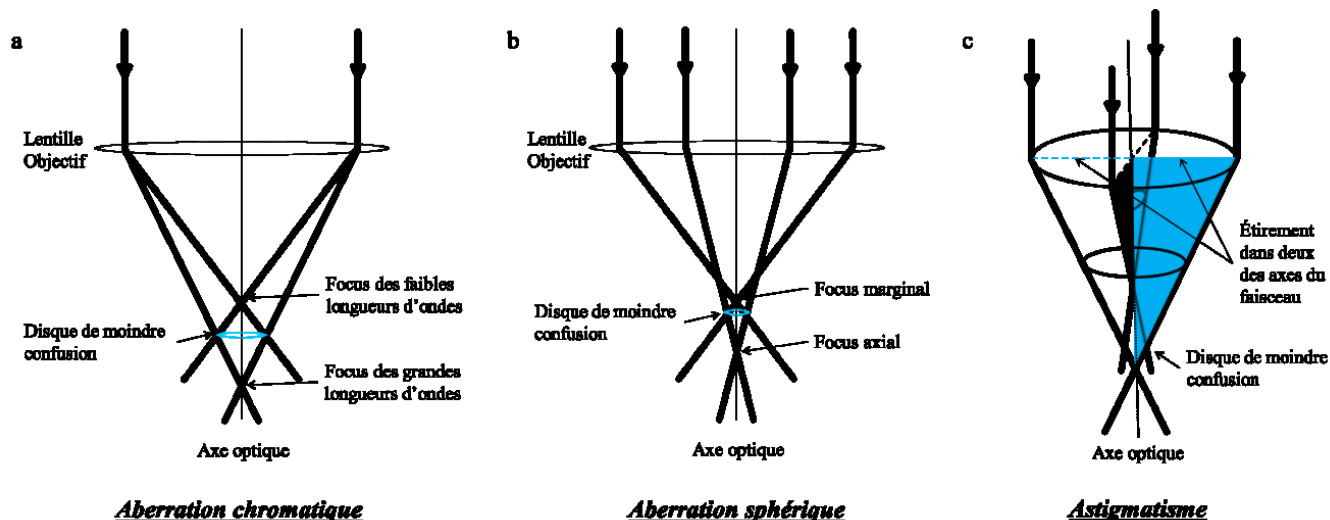


Figure 36 : Schéma des 3 aberrations.

a) Chromatique, b) Sphérique et c) Astigmatisme. Les deux premières jouent sur le décalage de focus alors que l'astigmatisme est dû à la non-sphéricité du faisceau.

### 3.2.2 Les dommages dus au faisceau

Bombarder un échantillon de particules chargées peut endommager le spécimen, non seulement à cause des interactions électrons-matière mais aussi à cause du manque de conductivité de celui-ci. Ici sont cités quelques phénomènes induits par le faisceau : plasmons, ionisation ou déplacement d'un atome, émissions d'électrons et de photons, augmentation de la température, charge électrostatique, réticulation..., mais dans le cas présent, seuls l'ionisation de la molécule d'eau et les effets de charge seront développés car ils représentent les deux dangers principaux pour ce travail.

#### 3.2.2.1 L'ionisation de l'eau et du substrat

L'eau est un matériau fragile face aux électrons où les ionisations atomiques donnent lieu à des réactions en chaîne pouvant créer des ions, des molécules d'eau à l'état excité, des radicaux libres, causer des transferts de protons, créer de nouvelles réactions chimiques ou encore élever la température de l'échantillon localement(139). Tous ces processus (affectant la glace mais aussi la vapeur d'eau introduite dans le microscope) peuvent entraîner l'accélération de la croissance, stimuler des processus atomiques hyperthermiques non accessibles dans la plage de température du substrat ou encore à la

sublimation, cristallisation ou amorphisation partielle du dépôt. L'ensemble de ces mécanismes peuvent ainsi mener à l'altération de la morphologie normalement développée dans les conditions de déposition choisies.

Les substrats aussi sont sensibles au faisceau d'électrons, en particulier la muscovite, bien connue pour se dégrader, se fragmenter ou encore se réorganiser lors de l'observation de celle-ci aux techniques de microscopie électronique (140,141). Ci-dessous sont des exemples observés lors de nos expériences de déposition à recouvrement partiel sur la muscovite (Figure 37 a, b, c et d) et sur l'or (Figure 37 e et f). Ici, il est possible d'observer la croissance de glace en filaments sur le substrat (Figure 37 a), en dendrites (Figure 37 b et d) et pics (Figure 37 c et d) à partir de cristaux préexistants ou encore simplement la nucléation accélérée de cristaux (Figure 37 e et f) où la densité en nombre de cristaux sur la zone observée (à fort grossissement) est accrue. Ces effets sont visibles lorsque la déposition est faite de façon simultanée à l'observation rapprochée des cristaux.

Les conséquences de l'exposition du substrat au faisceau d'électrons ne sont pas directement visibles sur la muscovite (excepté les effets de charges). Cependant, la croissance rapide, en filaments de la glace, longeant le substrat, peut provenir de la manifestation de l'ionisation de la surface améliorant la croissance sur un site (ou une zone) donnée (Figure 37 a et d). Jumelé à cela, les dendrites, croissant en s'éloignant du substrat (Figure 37 b, c et d), évoque la possible formation de molécules d'eau excitées (gazeuses et adsorbées), d'ions ou encore l'élévation locale de température (comme observées par Cartwright *et al.* (58), assimilées à la Zone3 d'où à la forte augmentation de température) bien que les mécanismes de croissance restent incompris. Les Figure 37 d, e et f, quant à elles, démontrent la circonscription des conséquences du bombardement électronique : le haut de la Figure 37 d, soumis à l'observation, est recouvert de glace alors que la partie basse expose la muscovite quasiment nue. De même pour les Figures 37 e et f, l'observation et ses conséquences sont localisées aux fenêtres d'observation préalablement étudiées.

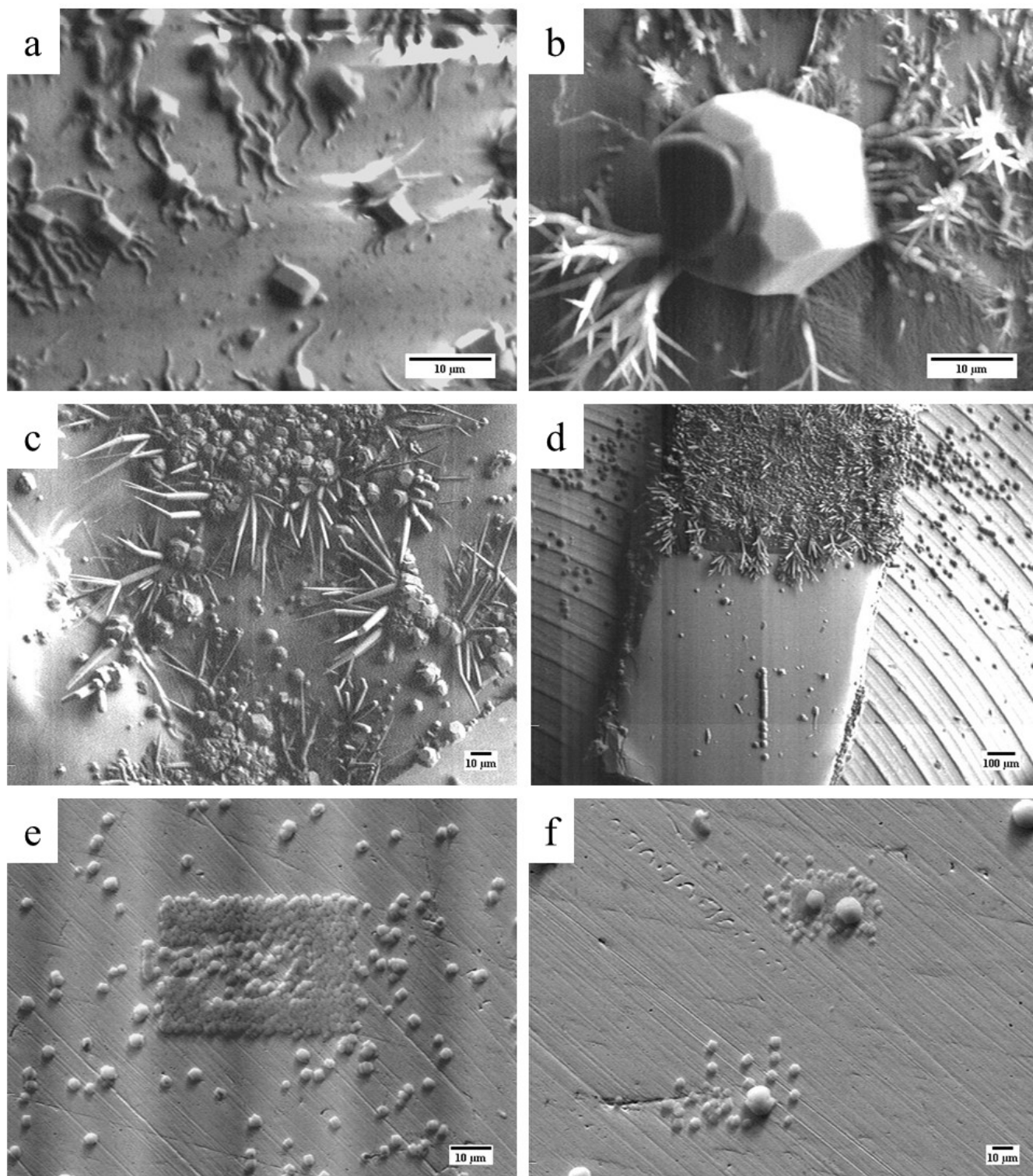


Figure 37 : Dépôts partiels de glace altérée.

Dépôts faits à  $(183\text{K} \pm 1) \text{ K}$  et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ , observés à 20 kV par MEB, sur la muscovite, a), b), c) et d) après 30 à 45 minutes de déposition et e) et f) sur l'or après 20 minutes de déposition.

La nette différence de morphologie de la glace entre les deux substrats (i.e. muscovite vs or) suggère des processus mécanistiques bien distincts, inconnus et pourraient découler de la nature isolante ou conductrice du substrat. Ainsi, en régulant la densité électronique locale, il est possible d'influencer la nature chimique de l'environnement (du substrat, du dépôt et du gaz) et les processus diffusifs et d'adsorption (de physisorption et chimisorption). Afin de limiter ces effets, il est possible d'observer la glace avec des électrons de plus faible énergie (5 kV au lieu de 20 kV), permettant de prévenir les ionisations des substrats et de l'eau ainsi que d'imager un plus faible volume et d'être plus sensible à la topologie de surface.

Dans le cas où la densité électronique locale devient trop importante dans les couches peu profondes, à cause de la faible dissipation des charges, celle-ci n'influencent pas seulement la morphologie du dépôt mais altèrent aussi la qualité de l'image. Cet effet (simplement appelé 'effet de charge') est couramment observé lors d'études sur des matériaux organiques ou minéraux, et plus généralement des matériaux isolants.

### **3.2.2.2 L'effet de charge**

Dans un matériau isolant (tels les échantillons organiques, céramiques, verres<sup>(142)</sup> ou bien entendu, dans le cas qui nous intéresse ici, la glace amorphe et poreuse), les charges restent piégées, durant un temps fini, dans le volume accessible aux électrons. Le taux d'émission des SE augmente (dû au mode balayage) et le signal devient plus intense voire sature, d'où une perte totale de l'information, rendant impossible l'observation suivie dans le temps. Pour pallier à cet effet, plusieurs méthodes peuvent être employées, dépendamment de la nature de l'échantillon. La plus commune est l'enrobage du spécimen d'une couche métallique d'une dizaine de nanomètres, permettant d'évacuer les électrons incidents, en risquant néanmoins, une perte d'information morphologique et surtout compositionnelle. Si, comme dans notre cas, il n'est pas possible d'enrober le matériau, l'utilisation des électrons de haute énergie (BSE) est préconisée, car moins sensibles aux champs électriques induits dans l'échantillon. Pour finir, l'élévation de la température permet de donner l'énergie nécessaire à la migration des électrons emprisonnés, ainsi qu'améliorer la conductivité électrique du matériau ou même changer sa phase (dans la glace, les pores nanoscopiques servant de pièges à électrons s'effondrent dès 120 K).

En résumé, dans le cas de l'observation de la glace, afin de limiter les distorsions des images, il est nécessaire avant chaque expérience d'aligner correctement la colonne et de limiter l'observation préalable des substrats, ainsi que l'exposition des dépôts prolongée et rapprochée aux électrons. Pour finir, en ce qui concerne les choix des conditions expérimentales ainsi que les limitations dues à l'appareillage, le prochain paragraphe traite de la stabilité des films de glace ainsi que des contraintes imposées par le microscope.

### **3.3 Les conséquences du haut vide**

L'utilisation d'électrons et leur détection nécessite la mise sous vide de la source, de l'échantillon et des détecteurs, typiquement entre  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$  Torr (voire inférieure selon le type de source) afin de minimiser la diffusion primaire d'électrons et maintenir le faisceau convergé.

La conséquence la plus contraignante du haut vide est le besoin d'avoir des échantillons secs, autrement dit les échantillons poreux ou biologiques ne peuvent être observés tels quels. Différentes techniques de préparation (déshydratation chimique ou physique, pression minimale dans la chambre (MEB-PV) ou la cryogénisation (MEB-Cryo)) ont ainsi été développées, permettant d'offrir des méthodes appropriées aux systèmes biologiques, aqueux, gels polymères...

#### **3.3.1 MEB à pression variable : MEB-PV**

L'air et la vapeur d'eau sont les gaz communément utilisés en MEB-PV puisqu'ils imitent l'environnement naturel en permettant de maintenir l'intégrité physique des échantillons aqueux liquides et solides. Le principe de fonctionnement est le même que celui d'un MEB classique, excepté pour les zones de pompage différentiel dans la colonne (au minimum trois zones). La source d'électron est ainsi maintenue sous haut vide (pour le Hitachi S-3000N, à moins de  $10^{-6}$  Torr) alors que les optiques électromagnétiques sont exposées à des pressions de plus en plus grandes à mesure que le faisceau s'approche de l'échantillon. Bien qu'au premier abord, la perte de résolution paraît inévitable, il est possible d'imager sous atmosphère gazeuse, des espèces isolantes et non revêtues grâce à deux

mécanismes supposés ci-après. À des pressions partielles d'eau supérieures à  $10^{-1}$  Torr, un film d'eau liquide se forme sur l'échantillon (à température ambiante), un phénomène responsable de la soudaine augmentation de sa conductivité. Dans des atmosphères non hydratées, Moncrieff *et al.* (143) (1978) ont proposé un mécanisme mettant en jeu la collision entre les molécules de gaz et les électrons (du faisceau, rétrodiffusés, secondaires ...) : le gaz résiduel est ionisé positivement et est attiré par la charge négative de l'échantillon permettant d'éliminer l'accumulation de charges sur et dans l'échantillon. Un MEB-PV peut être utilisé en mode PV entre  $10^{-3}$  Torr et 1 Torr (dans le cas de l'Hitachi S-3000N), grâce à la détection des électrons BSE (car l'énergie cinétique de ceux-ci est plus grande). En deçà, jusqu'à  $P \sim 10^{-6}$  Torr, le mode 'haut vide' (HV) est utilisé créant l'image grâce à la détection des SE (l'image obtenue en SE étant nettement plus résolue et nette qu'en BSE).

Comme décrit dans le prochain paragraphe, afin de déposer des films de glace, en plus de la pression à appliquer afin de pouvoir déposer les films de glace, il faut aussi réfrigérer le porte-échantillon.

### 3.3.2 Le MEB-VP cryogénique et la plage d'expérimentation

Le MB-VP cryogénique se prête à l'observation de changement de phase, aux échantillons sensibles au vide ou encore à la déposition simultanée à l'observation in-situ comme dans le cas qui nous intéresse. Afin de déposer les films de glace, un porte-échantillon cryogénique Gatan C1001 a été utilisé, composé d'une pièce en laiton creuse traversée par un mélange d'azote gazeux et liquide, préalablement refroidi dans un bain d'azote liquide. La température de base accessible est de 83 K, mesurée grâce à une résistance de platine calibrée (Pt-100) et est ajustable grâce à une cartouche chauffante, le tout asservi par un module d'asservissement (PID).

Comme vu plus tôt, grâce à la relation de Clausius-Clapeyron, il est possible de prévoir la pression de vapeur de la glace nécessaire à la déposition, l'évaporation ou le maintien à l'équilibre du film de glace. Murphy & Koop (144) ont exprimé la pression de vapeur glace ( $P_{glace}$ ) en fonction de la température grâce à l'équation :  $P_{glace} = e^{9,55 - \frac{5723,27}{T} + 3,53 \cdot \ln(T) - 0,007T}$  dont la plage de validité s'étend de 110 K à 273 K (Figure 38). Sur le graphique, les plages de détection SE ('Mode HV') et BSE ('Mode PV') sont

indiquées respectivement en bleu et rouge. Le but de ce travail étant d'étudier la morphologie de films amorphes à cristallins, les expériences sont réalisées à des températures entre 100 K et 180 K, et à des pressions couramment utilisées en laboratoires entre  $5 \times 10^{-5}$  Torr et  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Bien qu'en théorie, l'observation grâce au MEB-PV peut être faite jusque 1 Torr, la qualité de l'image se dégrade très rapidement en BSE, menant à l'impossibilité de détecter quoique ce soit aux pressions excédants  $3 \times 10^{-1}$  Torr. Pour cela, il a été décidé d'imager en mode HV, avec l'observation cryo-MEB-VP faite après les dépositions.

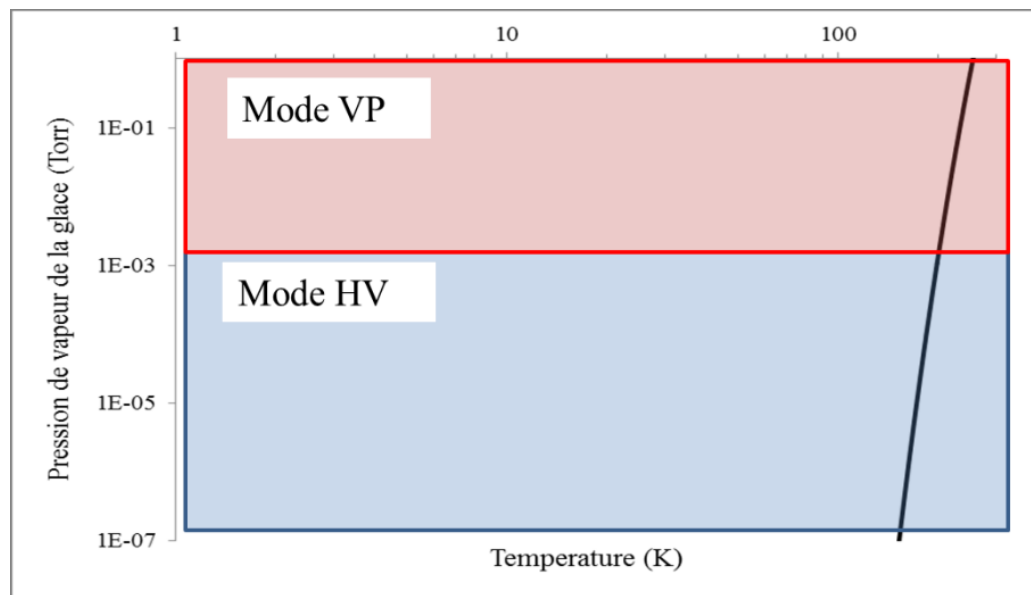


Figure 38 : Pression de vapeur de la glace en fonction de la température. Suivant la relation de Murphy & Koop (145). La zone en bleue représente l'observation sous mode 'haut vide' par SE. Celle en rouge est l'observation par BSE sous mode 'pression variable'.

À présent que les restrictions de conditions de température et de pression ont été identifiées, les choix des détails expérimentaux sont exprimés ci-dessous. Avant cela, il est cependant nécessaire d'estimer les conséquences liées aux processus thermiques, autrement dit les flux de chaleur caractérisant les conditions de déposition afin de pouvoir associer les conditions appliquées et les résultats observés sans doute possible.

## 3.4 Considération des paramètres expérimentaux

### 3.4.1 Processus thermiques

La condensation, sublimation et cristallisation sont trois phénomènes nécessitant l'apport ou le dégagement d'énergie sous forme de chaleur. Ces phénomènes s'accompagnent de flux localisés de chaleur, dépendamment de la conductivité du film, qui sont dissipés rapidement ou créent des gradients macroscopiques de température pouvant altérer les processus à l'échelle moléculaire. Les processus exothermiques de condensation et cristallisation augmentent la température des films de glace alors que la désorption (phénomène non négligeable à haute température) et endothermique, nécessite le franchissement des potentiels attracteurs de surface d'où le refroidissement de celle-ci.

#### 3.4.1.1 Chaleur dégagée par condensation solide ou prise par sublimation

La condensation solide dépose de l'énergie sur le substrat. Le gradient thermique localisé est extrait grâce à l'équation de diffusion (de Fick)  $q = -kA \frac{dT}{dx}$ , avec le flux,  $q$ , en Watts, la conductivité thermique  $k$ , en  $WK^{-1}m^{-1}$ ,  $A$ , la surface perpendiculaire au flux ( $m^2$ ) et enfin, on cherche à évaluer le gradient thermique ( $\frac{dT}{dx}$ ) en  $Km^{-1}$ . Dans notre cas, le flux est l'énergie par seconde apportée (ou retirée) par les molécules:  $q = IA\Delta H_{adsorption/désorption}$ . Les valeurs minimales et maximales d'épaisseur lors de nos manipulations ont été utilisées (choisies d'après un temps de déposition accessible expérimentalement). La Figure 39 ci-dessous fait l'inventaire des flux dus aux phénomènes de condensation/adsorption et à la sublimation/désorption. L'enthalpie de désorption est tirée de Smith *et al.* (146) équivaut à environ 55 kJ/mole et les conductivités thermiques de Yen et Anderson *et al.* (147,148) ont été utilisées. Les deux graphes (Figure 40) ci-dessous présentent l'évolution des conductivités thermiques (Figure 40 a) et des gradients de température au sein d'un film déposé sous une pression de  $P = (5,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr de  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$  m (épaisseur maximale déposée) (Figure 40 b).



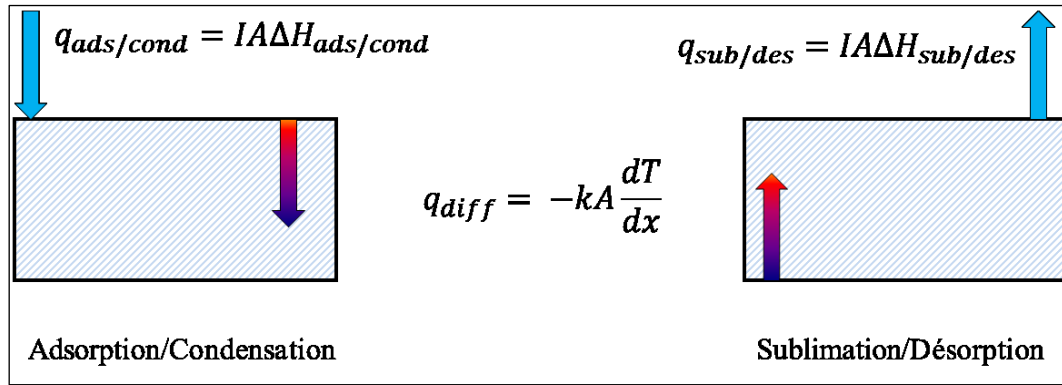


Figure 39 : Flux de chaleur au sein d'un film de glace.  
Gradients induits par l'adsorption et condensation ainsi que par la sublimation et désorption.

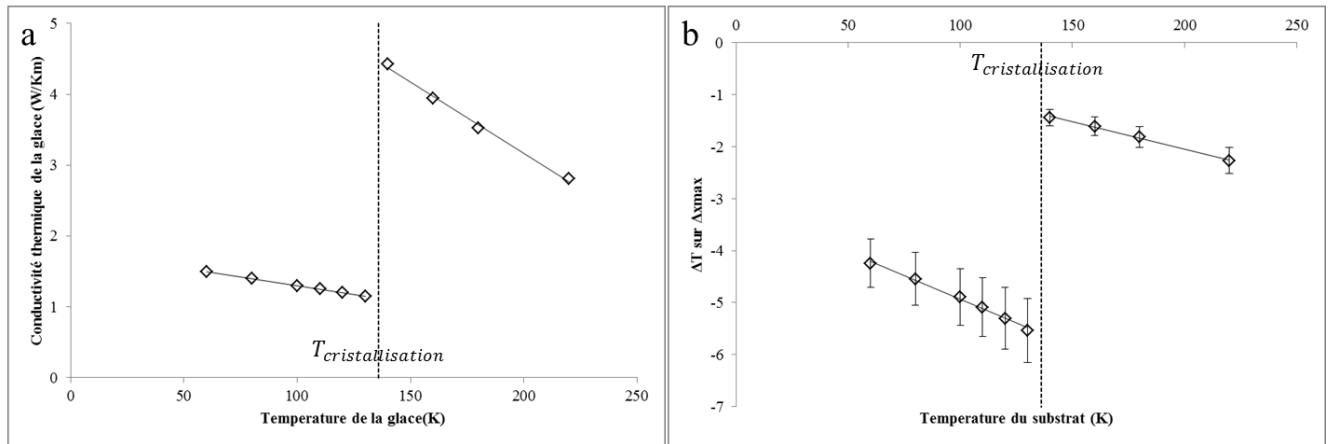


Figure 40 : Conductivité et gradients thermiques.  
a) Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température et b) Gradient thermique dans un film déposé sous  $P = (5,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr de  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$  m. La ligne pointillée représente la température de cristallisation à  $T \approx 136$  K.

Dépendamment du processus majoritaire (i.e. adsorption ou désorption), la différence en température, entre le substrat et la surface du film de glace, est positive ou négative. À 130 K, où le gradient est le plus grand, la différence de température atteint un maximum de 6 degrés pour la pression de déposition maximale : aussi quel que soit la température, pression et temps de déposition, nous estimons que le gradient sera systématiquement inférieur à 6 degrés. Étant donné que chaque expérience est faite avec 10 ou 20 degrés d'écart, les morphologies de surface restent représentatives de la zone de température de déposition et la transition amorphe à cristallin est observée entre les températures (de consigne) de 130 K et 140 K.

Tous les films reçoivent ou perdent cette énergie lors de la condensation ou de la sublimation. Le point à présent est de savoir quelle contribution est apportée par ces deux processus, i.e. à partir de quelle température du substrat, l'effet de désorption devient négligeable? À l'équilibre, le taux de désorption est équivalent au taux d'adsorption. De fait,  $R_{ads} = R_{des} = k_{ads} P_{glace} = k_{des} [H_2O(surf)]$ , avec  $k_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ . La comparaison entre le taux de désorption théorique et le flux incident donne la quantité approximative de molécules adsorbées, exprimé sous forme du coefficient de condensation (Figure 41).

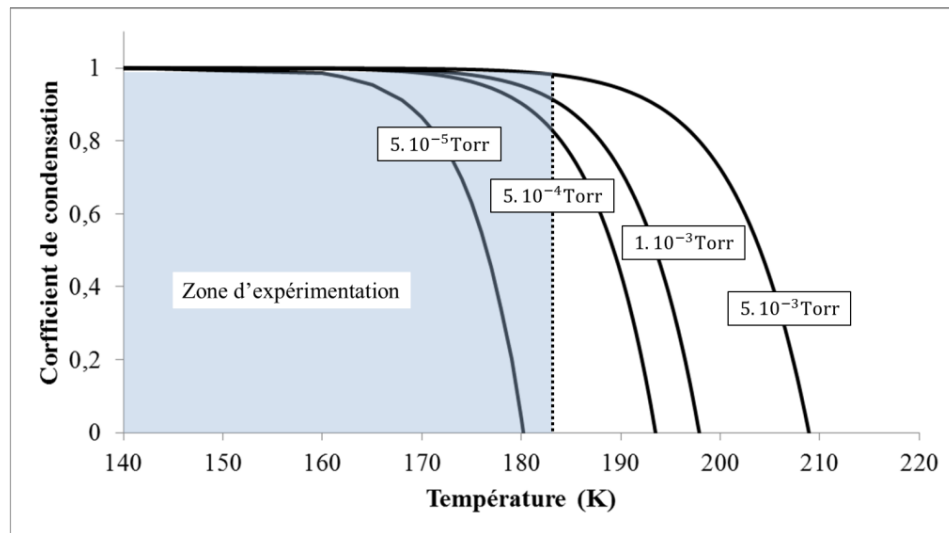


Figure 41 : Coefficient de condensation en fonction de la température.  
Le schéma montre les quatre pressions utilisées dans nos expériences (voir Chapitre 4).

Puisque les dépôts se font à des pressions bien supérieures aux pressions de vapeur de la glace, la condensation est évidente et transparaît dans les calculs théoriques. Néanmoins, les chutes drastiques des coefficients lors de très faibles changements de température se traduisent en pratique par l'observation des dépôts seulement à  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr à 183 K. Cependant, celle-ci n'est pas quantifiable, particulièrement à 183 K, où, comme il sera vu par la suite, nous devons exprimer la déposition en fonction du temps, et non de l'épaisseur du dépôt.

### 3.4.1.2 Chaleur dégagée par cristallisation

Finalement, la troisième source de fluctuation énergétique est l'arrangement des molécules adsorbées sous la forme cristalline, exprimée par la chaleur de cristallisation. Dans ce cas, le flux thermique apporté au film de glace provient du réagencement des molécules de l'échantillon entre elles. Le flux de chaleur de cristallisation est accessible grâce au taux de cristallisation (149) (avec l'énergie de cristallisation de 65,7 kJ/mol et le pré- facteur Arrhénien de  $(1,2 \pm 0,5) \times 10^{21}$ ), divisé par la conductivité thermique pour les températures à 140 K, 160 K, 180 K et 183 K (les températures de déposition utilisées, voir Chapitre 4). Le volume choisi pour initier la cristallisation est le plus grand dépôt fait dans les expériences des films épais : environ  $5 \times 10^{20}$  molécules sont déposées (pour une pression de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, durant  $2 \times 10^4$  s sur une surface de  $1 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>). Les gradients obtenus sont très faibles, variant entre  $10^{-6}$  et  $10^{-1}$  K, négligeables comparés aux gradients induits par la condensation.

### 3.4.2 Protocole expérimental

Ci-dessous est expliquée la marche à suivre typique de chaque manipulation.

- Les substrats (soit de l'or polycristallin ou de la muscovite  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) d'environ  $1 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>, sont collés sur le porte-échantillon cryogénique.
- La chambre d'analyse est ensuite pompée jusqu'à environ  $5 \times 10^{-6}$  Torr.
- L'ajustement des optiques est fait à température ambiante sous vide, au minimum 1 fois par jour, avant d'entamer les séries de manipulations. Celui-ci peut être refait plusieurs fois au cours de la journée si nécessaire car entre déposition et observation, le faisceau est éteint et ré-allumé et les fins ajustements suivant les conditions peuvent s'accumuler et créer un désalignement complet.
- L'échantillon est refroidi à la température désirée avant l'introduction de la vapeur d'eau (voir Chapitre 4).
- Le faisceau est éteint durant les dépositions et ré-allumé à chaque intervalle de temps souhaité (dépendant de l'épaisseur du film, pouvant atteindre l'ordre du millimètre). La seule exception est la déposition à haute température (183 K), où la déposition (sur plusieurs heures) et l'observation de l'évolution des cristallites ont été effectuées simultanément. Cependant,

beaucoup de soin a été pris afin de ne pas observer les cristaux trop longtemps ou à de forts grossissement.

- Lorsque l'observation est finie, la température de l'échantillon est élevée à 245 K environ et est maintenu à cette température jusqu'à ce que la désorption de l'échantillon soit ou que la pression dans le microscope soit à nouveau de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr.
- Une sortie vidéo des signaux prétraités permet la capture des images (640 x 480 pixels) grâce à une programmation Labview. Le traitement subséquent des images obtenues est propre à la condition expérimentale et est détaillée dans le Chapitre 4.

En résumé, étant donné la fragilité des matériaux (glace et muscovite), des électrons de faible énergie ont été utilisés, accélérés à 5 kV, pour observer les morphologies. Les dépôts sont faits sur deux substrats différents, la muscovite et l'or afin de saisir l'influence des propriétés du substrat. Les dépôts amorphes à cristallins sont étudiés de 100 K à 180 K, avec des pressions de déposition entre  $5 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Ces pressions (et température) sont couramment utilisées dans les expériences de laboratoire, permettent un temps de déposition accessible expérimentalement, sont situées dans la marge acceptable d'opération du MEB et permettent l'observation des films de glace par les SE (d'où l'accès à une résolution très acceptable de la morphologie des films de glace). Les détails précis des temps de déposition seront précisés dans le chapitre qui suit (Chapitre 4) lors de la présentation des résultats.

Un point est à souligner à présent que le protocole est mis en place. La vapeur d'eau introduite dans le MEB est obtenue par simple évaporation à température ambiante, induisant ainsi une énergie d'environ  $\frac{3}{2} k_B T \approx 0,04 \text{ eV}$ . Dans le diagramme de morphologie, cela situe nos expériences à ordonnée fixée, en haut de celle-ci (Figure 42), nous permettant d'espérer l'observation de la Zone 1, M et 2 entre 100 K et 183 K. Dans notre cas, les deux autres dimensions physiques variables apportées (communes aux dépôts de glace dans la littérature) sont la pression et l'épaisseur.

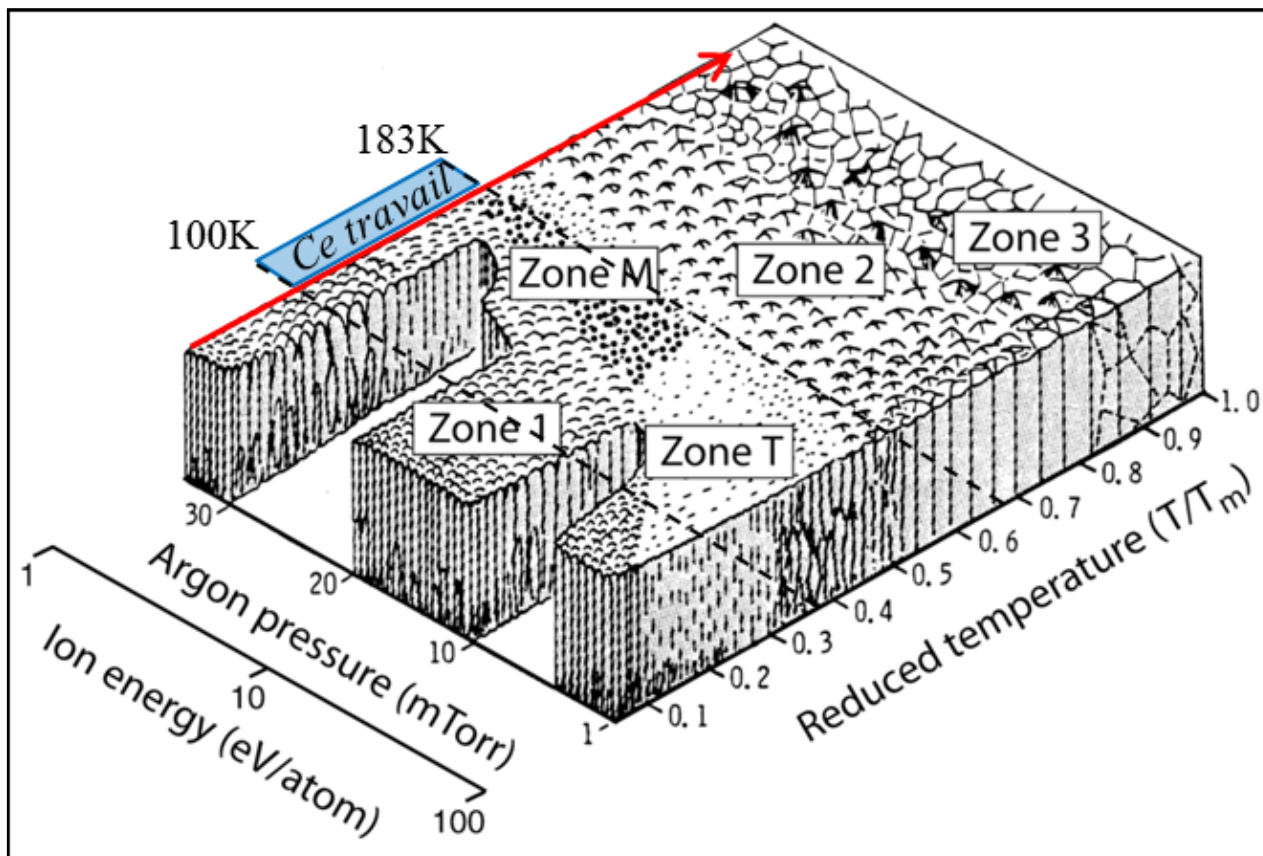


Figure 42 : Diagramme de morphologie (MSZ) comprenant ce travail.

La flèche rouge représente les conditions et morphologies accessibles lors des dépôts de glace par vaporisation de l'eau à température ambiante. Tiré et adapté de Lakhtakia & Messier (129).

Cela conclut les détails techniques reliés aux expériences effectuées. Le chapitre suivant présente les résultats obtenus, observations et hypothèses mécanistiques sur la croissance des films de glace, de recouvrement partiel et complet.

## **Chapitre 4**

### **Résultats et Discussions**

Ce chapitre expose les observations et analyses obtenues à partir des différents dépôts de glace. Le Chapitre 1 a présenté les travaux de recherches publiés sur la morphologie des films de glace mais le portrait des morphologies accessibles dans des conditions de laboratoire reste incomplet.

Trois parties bien distinctes constituent ce chapitre. Dans un premier temps, la caractérisation des substrats sera décrite. Les deux sections suivantes seront consacrées aux dépôts de glace. Ainsi, la deuxième partie traite des premiers stades de croissance de cristaux individuels (sur les deux substrats choisis) afin de discerner l'impact du mouillage sur la nucléation. Finalement, la troisième et dernière partie est dédiée à l'étude de la compétition entre diffusion et taux d'enfouissement, phénomènes qui déterminent la morphologie des films épais de glace cristallins et amorphes.

#### **4.1 Caractérisation des substrats et de l'eau déposée**

Comme on l'a vu dans le Chapitre 2, la présence d'un substrat ainsi que sa nature influe drastiquement sur les propriétés nucléantes. Dans notre cas, le but a été de choisir deux substrats bien distincts dans leurs propriétés de mouillage face à l'eau, et d'étudier l'influence de ces propriétés sur leur pouvoir nucléant ainsi que sur la morphologie induite par l'interface (quelle est l'orientation cristalline sur ces substrats? quelle est son influence sur les molécules adsorbées et la croissance de glace?...).

Pour faire un rapide rappel des propriétés des substrats : le pouvoir nucléant est la facilité qu'a un substrat à induire le processus de nucléation. Si le liquide s'étend sur la surface (avec un angle de contact inférieur à  $90^\circ$ ), le liquide est dit 'mouillant' par rapport à ce substrat, facilitant la nucléation. Notre choix s'est ainsi porté sur le mica comme substrat mouillant, étant donné son abondance naturelle, sa pertinence comme modèle des IN minéraux, mais aussi pour sa facilité de préparation (il est aisé d'obtenir des feuilles atomiquement planes par simple clivage afin d'écarter les effets de géométrie du substrat). La comparaison se fera avec des dépôts sur l'or, substrat beaucoup moins mouillant, constituant l'un des substrats de prédilection pour les études spectroscopiques grâce à ses capacités optiques de réflexion de la lumière.

#### 4.1.1 Substrat mouillant minéral, le mica

Le mica blanc, plus communément appelé muscovite, fait partie de la famille des phyllosilicates, majoritairement formés de silicate de potassium et d'aluminium, de formule générale  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ . Les concentrations des éléments atomiques varient suivant les types de muscovite et nombreux sont les remplacements ioniques dans le réseau. Ici, les concentrations observées sont telles que O (57%), Si (19%), Al (12%), K (12%) (et Ca (5%) de substitutions). Ci-dessous sont présentés la structure schématique du mica (Figure 43 b) ainsi qu'un spectre de photoélectrons X (XPS, permettant d'obtenir les concentrations élémentaires relatives de surface) (Figure 43 a) du mica utilisé, d'où ont été extraites les concentrations atomiques. Il est à remarquer que, comme on peut le voir sur le spectre XPS, la présence d'une contamination au carbone apparaît lors du clivage à l'atmosphère. Cette contamination due à la méthode de préparation de l'échantillon a déjà été rapportée par Bhattacharyya (150), où il observe un ratio  $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}$  entre 3,3 et 4,5 : dans notre cas, ce ratio est d'environ de 2,3, indiquant une contamination très acceptable, face aux IN présents dans la nature et de visualiser l'effet même du mica et non des défauts et impuretés présentes. Une couche de mica est ainsi constituée de deux couches tétraédriques de  $(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5$ , entourant une couche octaédrique, principalement composée d'aluminium reposant sur un lit d'ions potassium et/ou calcium (150) (i.e. empilement de type tétraédrique-octaédrique-tétraédrique : TOT, Figure 43 b). Il est possible d'accéder à un clivage basal (151), atomiquement plat, en séparant les feuillets TOT liés par liaisons ioniques faibles aux atomes de potassium et calcium.

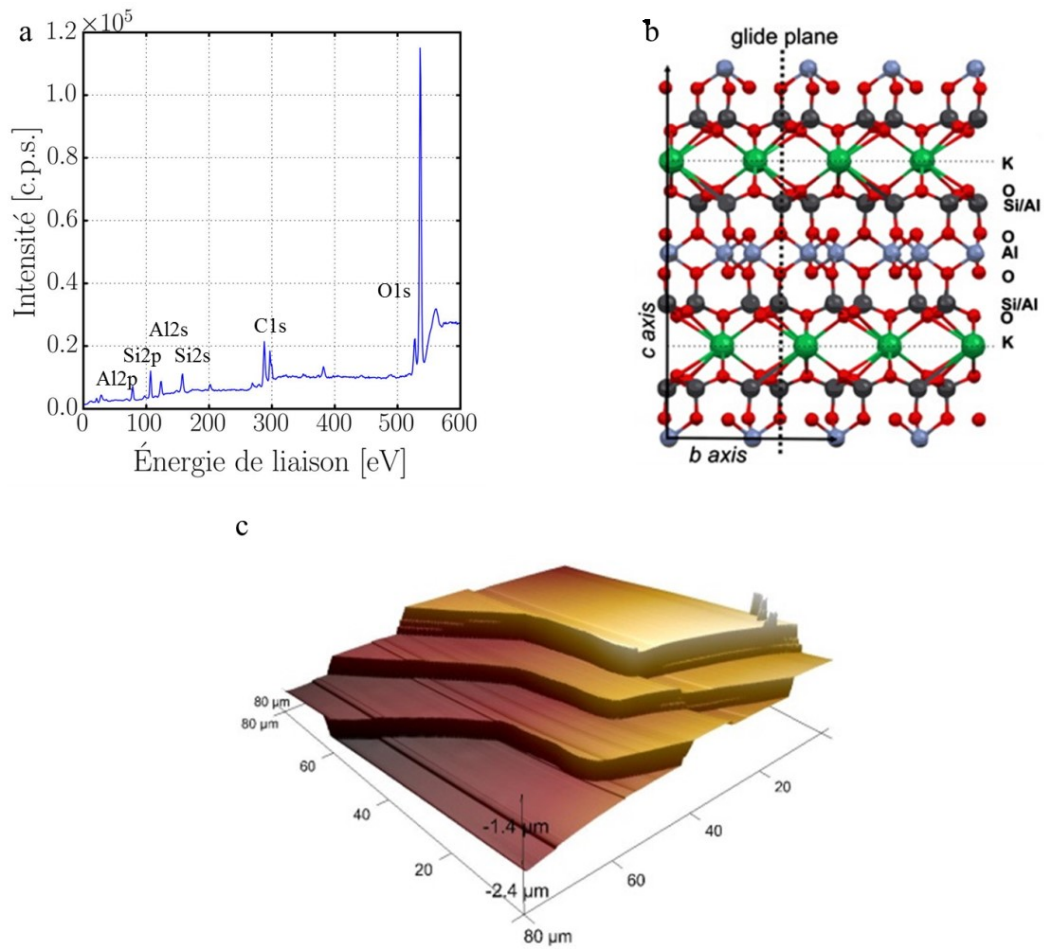


Figure 43 : Caractérisation du substrat de mica muscovite.

a) Spectre XPS de la muscovite à 130 K présentant les pics caractéristiques de la muscovite et des impuretés (C), b) Structure de la muscovite suivant l'axe c, tiré de De Poel *et al.* (151) et c) Image AFM de la surface du mica révélant des esplanades planes et des marches d'environ 400 nm de hauteur (composées en détails de plusieurs marches élémentaires d'environ 10 nm de hauteur).

En AFM, on observe des domaines plats ainsi que les marches de plusieurs dizaines et centaines de nanomètres de hauteur (ici, d'environ 400 nm, d'où environ une quarantaine de feuillets (152)) (Figure 43 c). Pour finir, des mesures d'angle de contact macroscopique ont été effectuées sur le plan basal du mica ( $\theta_{H_2O-Mica}$ ). Celui-ci varie ainsi entre 20° et 25°, supérieur aux données trouvées dans la littérature (entre 6° et 15° pour les gouttes statiques et entre 17° et 50° pour les gouttes dynamiques (56,153,154)).



### 4.1.2 Substrat 'peu mouillant' métallique, l'or

Les mêmes analyses ont été faites sur l'or poly-cristallin, n'exhibant ainsi pas de plan cristallin précis favorisant (ou non) la cristallisation.

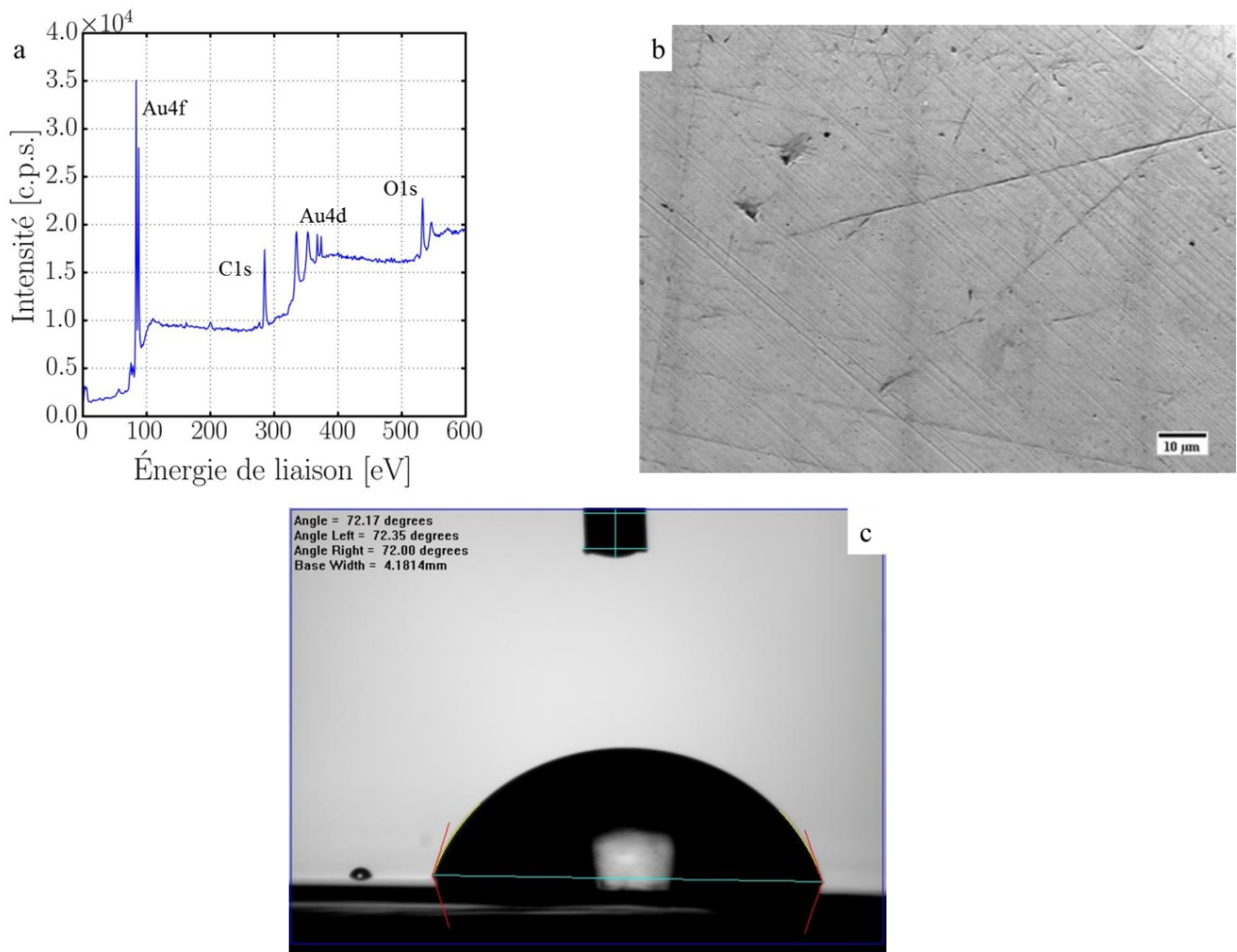


Figure 44 : Caractérisation du substrat d'or.

a) Spectre XPS de l'or à 120 K présentant les pics caractéristiques de l'or et des impuretés (C et O), b) Image au MEB du substrat : les marques de polissage et d'incrustation des diamants sont encore visibles (la barre d'échelle représente 10 µm) et c) Angle de contact de l'eau sur l'or ( $\approx 72,2^\circ$ ).

Celui-ci présente des impuretés carbonées et oxygénées en surface (Figure 44 a) : de même que pour tout substrat d'or, même déposé sous vide (155), il est impossible d'éliminer entièrement les impuretés et contaminants dus aux produits de polissage ou encore à la présence d'eau adsorbée à la surface (156).

L'échantillon a été poli jusqu'à  $0,25\ \mu\text{m}$  (solutions de polissage) et présente ainsi des défauts induits par le traitement (Figure 44 b) : il est possible d'observer de nombreuses cavités dues à l'incrustation passagère de diamants et des rainures. Ces défauts, ainsi que les affinités chimiques entre l'eau, l'or et les impuretés se reflètent macroscopiquement par un angle de contact  $\theta_{\text{H}_2\text{O}-\text{or}}$  s'étalant entre  $70^\circ$  et  $75^\circ$ .

### 4.1.3 Eau déposée

L'eau utilisée est de l'eau osmosée, fournie par l'université (de conductivité  $\approx 1\ \mu\text{S.cm}^{-1}$ ) qui est ensuite dégazée, grâce à des cycles de solidification et fusion. Le ballon contenant l'eau est immergé dans l'azote liquide permettant de solidifier l'eau et pomper les gaz dissous. Ce processus a été effectué tous les deux mois sur l'eau maintenue sous vide afin de prévenir sa contamination par des fuites éventuelles. La vérification de pureté de l'eau est effectuée par mesure de pression : la pression de vapeur de l'eau, dépendamment de la température, varie entre 17,2 et 19,5 Torr entre 20 et  $22^\circ\text{C}$ .

Cela conclut la présentation des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les substrats. Le paragraphe suivant entame l'observation des dépôts faits à haute température.

## 4.2 États préliminaires, le recouvrement partiel

Cette première partie de résultats est dédiée aux recouvrements partiels des substrats afin d'étudier leurs impacts sur la morphologie et la densité de cristallites.

Comme on l'a vu dans le Chapitre 2, la fréquence de nucléation a une dépendance exponentielle face à la sursaturation, imposant une difficulté de plus à l'étude de la nucléation. Pour cette partie, il a donc fallu trouver des conditions de déposition adéquates à l'étude, en faisant un compromis entre un temps de déposition trop long (désorption trop importante) ou trop court (recouvrement total du substrat) et les limites dues à l'observation (pression faible permettant l'acquisition). Les conditions ont ainsi été fixées (après plusieurs séries de tests) pour toute cette première partie à  $(183 \pm 1)\ \text{K}$  et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}\ \text{Torr}$ .

Dans cette première partie, les dépôts sont caractérisés grâce au temps de dépôt (i.e. nombre de molécules ayant intercepté la surface) car la température élevée permet un taux de diffusion et de désorption important, non clairement quantifiés.

#### 4.2.1 Attentes générales

Le but ici est d'observer l'influence du substrat sur les premières morphologies exhibées par les cristaux. Le Tableau 3 ci-dessous résume les attentes des observations grâce aux concepts théoriques et aux observations rapportées dans la littérature.

Tableau 3 : Attentes des morphologies et localisations des premiers cristaux de glace.

	MUSCOVITE MICA	OR
<b>Mouillage</b>	20° à 25°	70° à 75°
<b>Plan cristallin initiant la nucléation</b>	Mica{001} (157) Mica{100} et Mica{010} (66,158,159)	-
<b>Orientation interfaciale de la glace</b>	Mica {001} – Glace {0001} (160) K-feldspar{100} – Glace {10 $\bar{1}$ 0} (66) Kaolinite{001} – Glace{0001} (161) Kaolinite{001} – Glace{10 $\bar{1}$ 0} (162) AgI – Glace{0001} (163)	Cu – Glace {10 $\bar{1}$ 0} (64) H <sub>2</sub> O <sub>liq</sub> – Glace{11 $\bar{2}$ 0} (117)
<b>Morphologie (ratio d'aspect)</b>	Colonnes debout (dues à l'épitaixie) (160)	Colonnes couchées (64)
<b>Sites préférentiels pour la nucléation</b>	Impuretés ioniques (K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ) Liaisons OH (164) Défauts (aspérités et anfractuosités)	Défauts (aspérités et anfractuosités)

Les morphologies anticipées vont de la forme sphérique à colonnaire (exposant les faces basales et prismatiques puisque proches en énergie de surface), avec les interfaces de glace possibles {0001} ou {10 $\bar{1}$ 0}. L'épitaixie présentée par la face basale du mica semble être promue à générer la nucléation et croissance de l'interface basale de la glace. Finalement, la nucléation pourrait se produire sur les défauts ou être promue par les impuretés, sur de nombreux plans du mica grâce aux liaisons OH, ou sur les

plans basal et latéral grâce aux sites ioniques. Finalement, il est ainsi attendu d'observer de plus nombreux cristaux sur le mica que sur l'or puisque  $\theta_{H_2O-Mica} < \theta_{H_2O-Or}$  ( $n_i^* = n_{ads} e^{-\Delta G_{crit}/kT}$ ).

L'étude des cristallites individuelles commencera avec la glace nucléée sur le substrat mouillant (la muscovite) avant d'observer les dépôts sur l'or.

#### 4.2.2 Recouvrement partiel du mica

La Figure 45 ci-dessous introduit une séquence complète de nucléation de glace sur le mica depuis 20 minutes d'exposition (Figure 45 a) jusque 110 minutes (Figure 45 c) à  $(183 \pm 1)$  K,  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr). Les images sont extraites de 3 expériences identiques et chaque expérience est faite sur un substrat vierge n'ayant subi aucune observation préalable (risquant l'ionisation de la surface par le faisceau d'électrons) ou déposition (pouvant hydroxyler la surface) afin de s'assurer de la répétabilité et de l'authenticité des résultats. Au total, afin de s'assurer de la véracité et reproductibilité des phénomènes, plus de 35 expériences ont été effectuées. Cinq expériences de 'dépositions en cycle' et cinq de 'détection des impuretés' ont été effectuées, le reste étant les expériences d'observation de nucléation, localisation et morphologie des cristaux de glace sur le mica.

Les observations, analyses et discussions seront détaillées en deux paragraphes distincts traitants, dans un premier temps, uniquement des caractéristiques de la glace (morphologie, distributions de taille, vitesse et mécanisme de croissance). La deuxième partie traitera de l'influence du substrat et son impact sur la glace, se traduisant par la localisation des sites de nucléation préférentiels.

Le début de l'observation commence après l'exposition du mica à la pression de  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr durant 20 minutes (sursaturation  $SS = 14 \pm 2$ ) à  $(183 \pm 1)$  K.

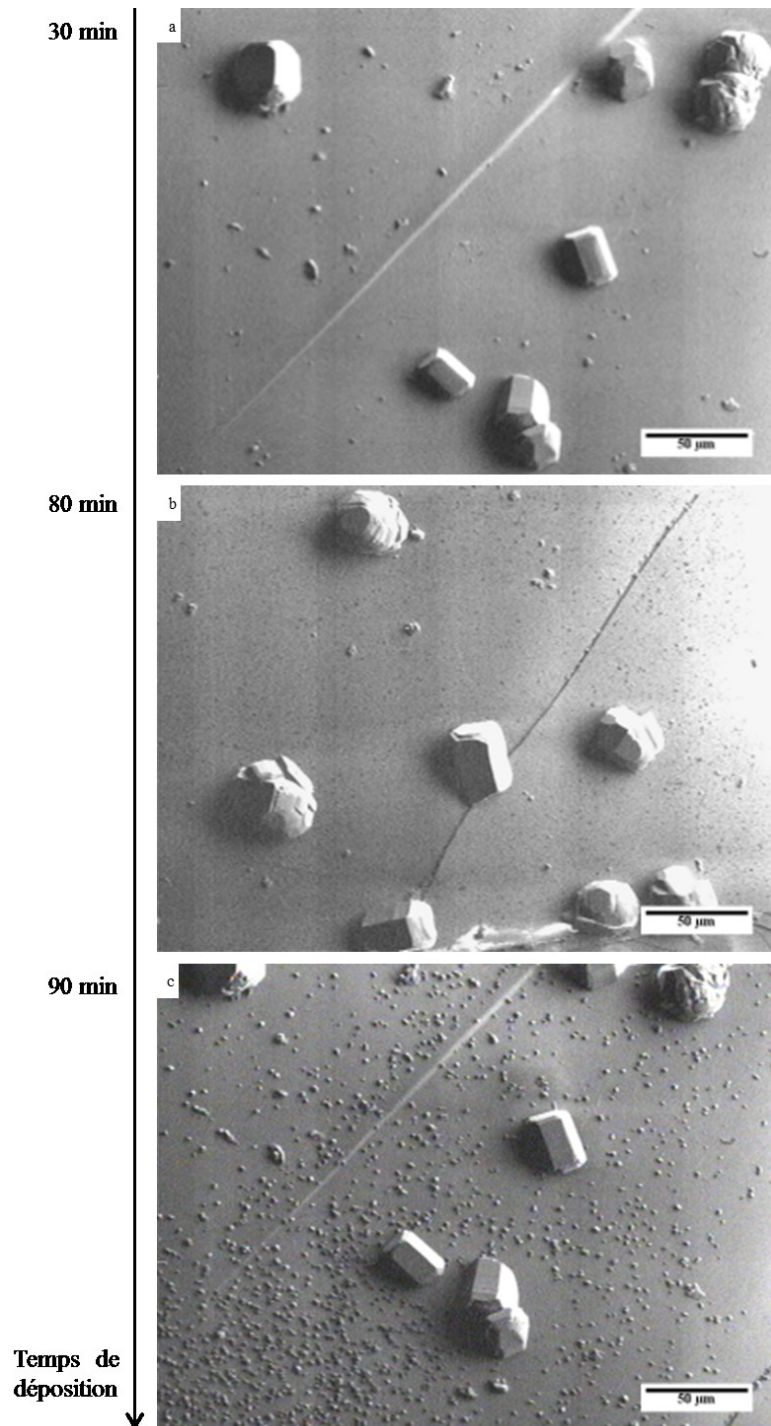


Figure 45 : Aperçu d'une séquence complète de nucléation de glace sur le mica.  
Les dépôts sont faits à  $(183 \pm 1)$  K,  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. La barre d'échelle représente 50  $\mu\text{m}$ .

### 4.2.2.1 Aspect de la glace sur le mica

#### 4.2.2.1.1 Morphologies et orientations

⇒ *Observations – Morphologies et orientations*

Avant d'entamer les observations, il est nécessaire d'introduire dès à présent la signification des abréviations descriptives des cristaux. Dans la Figure 45 qui s'étend sur environ 90 minutes, deux phénomènes de nucléation peuvent être distingués : ces événements seront appelés 'vagues de nucléation'. La première, initiant les cristaux de quelques dizaines de microns sera abrégée 'Vague1', la deuxième, initiant le tapis de cristaux sous-microniques sera abrégée 'Vague2'. Les images ci-dessous (Figure 46) présentent les cristaux répartis sur la surface du mica entre 20 et 70 minutes pour la Vague1 et de 80 à 100 minutes de déposition.

Après observation de la Figure 46 (en particulier la Vague1), deux morphologies sont distinguables : les cristaux colonnaires et les cristaux sphériques facettés. Environ 60% de la densité de cristaux sont colonnaires, présentant un ratio d'aspect (longueur sur largeur) variant entre 1,2 et 1,4 (durant toute la durée de l'exposition). Ils exposent des faces prismatiques, pyramidales, coniques non facettées et basales, ces trois dernières constituant systématiquement leurs extrémités. Deux orientations interfaciales se développent en abondance égale parallèlement au plan basal du mica : - le plan  $\{11\bar{2}0\}$  où les plans prismatiques sont perpendiculaires au mica (Figure 46 a et Figure 47 a) et - le plan prismatique, exposant trois autres plans prismatiques (Figure 46 c et d et Figure 47 b). Les 40% restants sont constitués de poly-cristaux de forme sphérique facettée. Les plans exhibés ne sont pas identifiables visuellement excepté lors de l'exposition nette de la face basale parallèle au substrat. La Vague2 expose les mêmes caractéristiques morphologiques que la Vague1 avec des cristaux colonnaires majoritaires (dont le ratio d'aspect oscille plus largement entre 1,2 et 1,7) ainsi que certains de morphologie moins définie et les cristaux semblent arborer la même orientation.

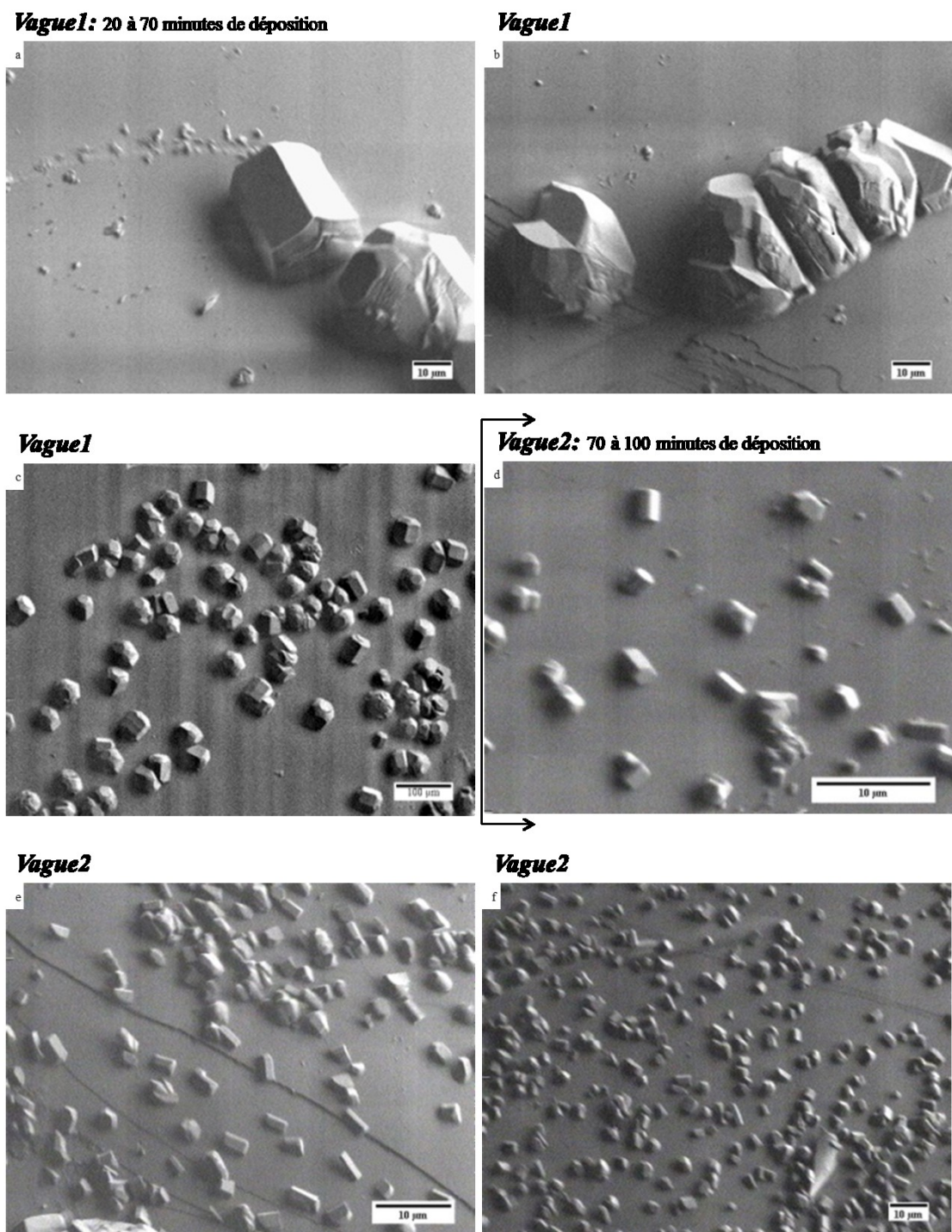


Figure 46 : Morphologies des cristallites de glace sur le mica.  
Films déposés à  $(183 \pm 1)$  K,  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr sur la muscovite. Les images a, b et c montrent les cristaux de la Vague1, d, e et f exposent les cristaux de la Vague2 sur la muscovite. Les barres d'échelle sur les images a, b, d, e et f représentent  $10 \mu\text{m}$ , alors qu'elle représente  $100 \mu\text{m}$  sur l'image c.



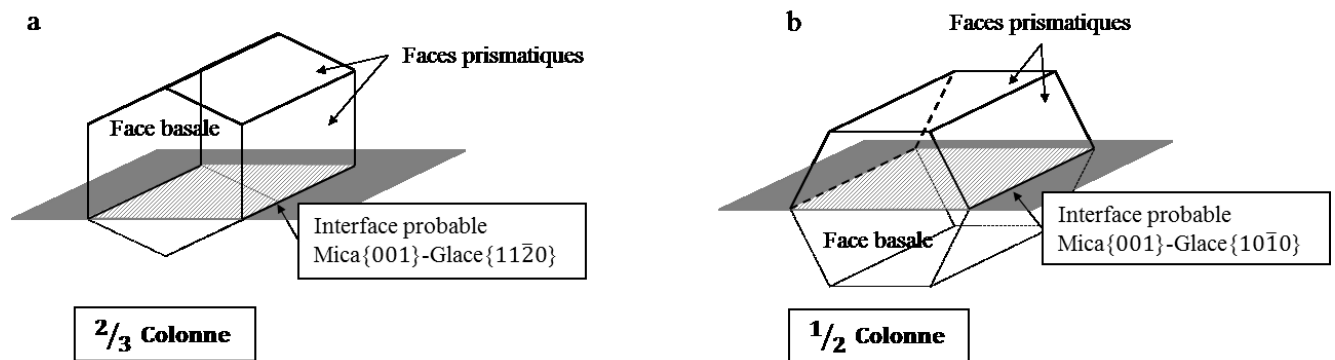


Figure 47 : Schéma des deux morphologies de colonnes et leurs orientations observées sur le mica  
a)  $\frac{2}{3}$  d'une colonne couchée présentant 4 faces prismatiques au vide et b) demi-colonne présentant 3 faces prismatiques au vide.

L'observation rapprochée de ceux-ci est impossible sans altérations des surfaces de glace ou du substrat : le grossissement maximum est montré sur la Figure 46 d et ne permet pas de visualiser en détails, les morphologies et orientations. Il est néanmoins remarquable que les faces perpendiculaires au substrat semblent basales sans avoir encore développé les faces pyramidales et coniques.

#### ⇒ Discussion – Morphologies et orientations

Les morphologies observées concordent avec celles présentées dans la littérature même si les substrats diffèrent. Dans notre cas, nous observons des colonnes couchées (majoritairement), présentant les mêmes faces cristallines (basales, prismatiques, pyramidales et coniques non facettées) que Pfalzgraff (64) l'a remarqué sur le cuivre (Figure 8 a). Les cristaux sphériques quant à eux sont similaires à ceux observés par Zimmerman (62) lors de la nucléation de glace sur des particules micrométriques d'illite. Par extension, il semble que cette morphologie provienne de la coalescence de plusieurs germes qui ont nucléés sur une particule comme le présente Wang (61) avec des orientations aléatoires les uns par rapport aux autres. Les morphologies exposées constituent les morphologies de base des formes accessibles (colonne hexagonale et sphère), minimisant l'énergie de surface des particules en croissance, exposant majoritairement les faces à faible énergie de surface (basale et prismatique).



En ce qui concerne les plans interfaciaux, le développement attendu de la face basale  $\{0001\}$  de la glace sur la  $\{001\}$  du mica n'a pas été observé de façon significative (bien que cela puisse l'être occasionnellement (Figure 46 c)). Cela peut apparaître surprenant car la correspondance de symétrie et la similitude de leurs constantes de réseau (160) est crue, théoriquement, améliorer le développement d'une interface basale (glace) - basale (mica). Si cela avait été le cas, les colonnes seraient exposées debout, le plan  $\{0001\}$  de la glace gisant parallèle au substrat. Les observations montrent que les plans interfaciaux sont majoritairement les plans cristallins  $\{11\bar{2}0\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$ . D'après les simulations de Nada & Furukawa (117), les plans cristallographiques  $\{11\bar{2}0\}$  (Figure 47 b) et  $\{10\bar{1}0\}$  (Figure 47 a) sont les configurations cinétiquement favorisées lors de la croissance d'un germe à partir de la phase liquide, ayant une vitesse de croissance environ une fois et demi plus grande que celle du plan basal. Néanmoins, la vitesse de croissance du plan  $\{11\bar{2}0\}$ , très légèrement supérieure à celle du plan  $\{10\bar{1}0\}$  et sa rugosité (non organisation des liens hydrogènes), mènent à sa disparition au profit du développement de plans prismatiques. Ou, il est encore envisageable que l'orientation interfaciale prismatique  $\{10\bar{1}0\}$  puisse émerger de son développement préalable à partir de la  $\{11\bar{2}0\}$  après le développement de quelques monocouches.

#### 4.2.2.1.2 Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance

⇒ *Traitement de données – Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance*

Cette partie est dédiée à l'étude des mécanismes de croissance de la glace.

Afin de comparer l'évolution de la taille des cristaux et d'étudier leur croissance, trois expériences de déposition à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr ont été réalisées et les mesures ont été faites pour différents temps compris entre 20 minutes et 110 minutes de déposition sur la Vague1 et la Vague2. Les données présentées sur le graphique (Figure 48) font état de l'évolution des diamètres (pour les cristaux sphériques) et des longueurs (pour les colonnes) en fonction du temps, sachant que le ratio d'aspect des colonnes ne varie pas au fur et à mesure de leur croissance. Ainsi, on estime la croissance isotrope pour tous les cristaux à ce stade.

Avant de s'étendre plus largement sur les résultats obtenus, il est nécessaire de faire un point sur les approximations utilisées lors du traitement de données (en particulier, la justesse de confondre longueur et diamètre) ainsi que sur le modèle théorique de croissance idéale.

#### Approximations et modèles utilisés

Dans le paragraphe précédent, il a été précisé que 60% des cristaux sont des colonnes couchées. De ces derniers, la moitié présente une interface prismatique, créant une demi-colonne (Figure 47 b), et l'autre moitié est constituée de colonne présentant les  $\frac{2}{3}$  du volume (avec l'interface  $\{11\bar{2}0\}$ , 4 faces prismatiques sont visibles) (Figure 47 a). Les 40% restants sont constitués de cristaux sphériques, dont le volume est estimé à une  $\frac{1}{2}$  sphère (étant donné la croissance isotrope). Pour estimer le volume des colonnes, les cristaux sont considérés être des prismes hexagonaux réguliers. La largeur d'une face ( $a$ ) est mesurable grâce aux cristaux présentant une face prismatique parallèle au substrat, sa hauteur ( $l$ ) est donnée par les mesures de longueurs, ainsi le calcul du volume est tel que  $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 l$ .

À présent, prenons les cas extrêmes des systèmes de ratio d'aspect 1,2 et 1,4 :

Tableau 4 : Estimation des erreurs dues aux approximations des morphologies.

<b><u>Système 1:</u> Ratio d'aspect des colonnes = 1,2</b>			
	40%	$\frac{1}{2}$ sphères	$V_{1/2sphère}$
	30%	$\frac{1}{2}$ colonne	$V_{1/2colonne} = 0,86 V_{1/2sphère}$
	30%	$\frac{2}{3}$ colonne	$V_{1/2colonne} = 1,15 V_{1/2sphère}$
			$V_{total} = 1,00 V_{1/2sphère}$
<b><u>Système 2:</u> Ratio d'aspect des colonnes = 1,4</b>			
	40%	$\frac{1}{2}$ sphères	$V_{1/2sphère}$
	30%	$\frac{1}{2}$ colonne	$V_{1/2colonne} = 0,65 V_{1/2sphère}$
	30%	$\frac{2}{3}$ colonne	$V_{1/2colonne} = 0,85 V_{1/2sphère}$
			$V_{total} = 0,85 V_{1/2sphère}$

Les volumes totaux (dans le Tableau 4) représentent ainsi les volumes des trois types de cristaux, pondérés suivant leur occurrence. Ceux-ci varient entre 0,85 et  $1 V_{1/2\text{sphère}}$ , autrement dit, ce modèle permet un traitement rapide générant une marge acceptable d'erreur, afin d'obtenir un volume représentatif de tous les cristaux à un temps donné. Il est nécessaire de comprendre qu'il est possible d'appliquer ce modèle pour tous les temps car les ratios d'aspect des cristaux ne varient pas avec le temps de déposition. Le calcul de la croissance idéale, c'est-à-dire du volume attendu si toutes les molécules incidentes, frappant le cristal en croissance sont incorporées. Le diamètre (d'où volume) initial provient d'un estimé extrait des données mesurées, grâce à une courbe de tendance suivant une loi de puissance. Après 1 minute de déposition, le diamètre moyen est d'environ  $5 \times 10^{-7}$  m. L'aire de la  $1/2$  sphère ainsi que son volume est ré-estimé à chaque minute grâce au flux intercepté par la surface à partir de la théorie cinétique des gaz. Pour finir, il est important d'exprimer ici que ce travail est à but principalement qualitatif : ceux sont les ordres de grandeur des différents phénomènes qui sont recherchés, et non la précision quantitative, nous octroyant ainsi la possibilité de modèles simples (néanmoins représentatif des systèmes étudiés).

En revenant à la présentation des résultats extraits, pour chaque image à un temps fixé, 15 cristaux (choisis aléatoirement) sont mesurés, la longueur (ou diamètre, que l'on nommera globalement 'taille') la plus probable (i.e. le mode) est choisie comme représentative et les barres d'erreur sont les valeurs minimales et maximales trouvées. La Figure 48, ci-dessus, résume l'évolution des volumes estimés avec le temps. Trois séries de chaque Vague sont prises en exemple sur le graphique. Celles-ci semblent quasiment linéaires, où l'exposant de la loi de puissance varie entre 0,7 et 1,2 pour la croissance de la taille  $S(t)$ . Les courbes de tendance, suivant des lois de puissance, sont une aide visuelle afin de comparer les pentes expérimentales à la croissance idéale. Vu la variabilité des pentes dues aux légères variations des conditions appliquées, la présence de différentes Vagues ou encore le manque d'information sur les mécanismes de croissance, il serait risqué d'essayer d'extrapoler ces résultats pour prédire la croissance du film. Cependant, ces courbes nous renseignent sur les conditions et cristaux observés comme il est discuté ci-dessous. Ainsi, on remarque clairement que nos cristaux sont de volume bien inférieur à ceux d'une croissance idéale (représentée par la courbe bleue), et que les cristaux de Vague2 semblent croître bien plus rapidement que ceux de Vague1.

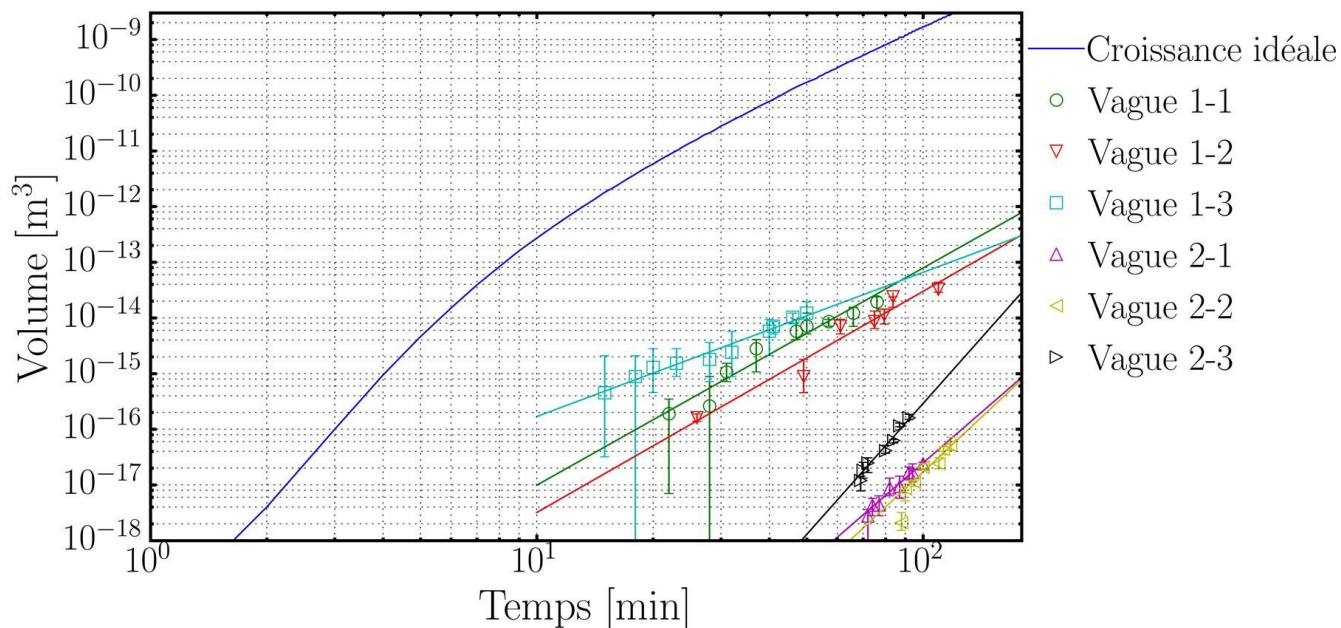


Figure 48 : Évolution du volume estimé des cristallites de glace sur la muscovite.

Les défauts sont faits à  $T = (183 \pm 1) \text{ K}$ ,  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . La courbe bleue représente la croissance idéale d'une cristallite. Les 'suffixes' -1, -2 et -3 représentent les trois différentes expériences desquelles ont été extraites les données. Les courbes de tendance, suivant des lois de puissance, sont une aide visuelle afin de comparer les valeurs expérimentales à la croissance idéale.

Il n'est pas anormal d'observer des croissances plus importantes pour les petites particules (comme dans le cas présent), car leur volume est facilement augmenté (1<sup>ière</sup> 'régime' de la croissance idéale). L'information pertinente à tirer de ces résultats est l'ordre de grandeur des phénomènes d'incorporation. En effet, grâce aux approximations de volumes obtenus et à la simulation de croissance idéale (Figure 48, courbe bleue), il est possible d'estimer le coefficient d'incorporation dans ces conditions. Puisqu'on a estimé la croissance isotrope (grâce au ratio d'aspect fixe en fonction du temps), le coefficient présenté ici ne sera pas spécifique aux faces cristallines, mais reflète l'incorporation globale des molécules incidentes au sein du cristal. Les coefficients d'incorporation s'étendent de  $4 \times 10^{-6}$  et  $3 \times 10^{-4}$  pour la Vague1 et entre  $7 \times 10^{-6}$  et  $1 \times 10^{-1}$  pour la Vague2. La plage de valeur est large, notamment pour la Vague2, puisque quatre ordres de grandeur séparent les valeurs minimale et maximale. Dans la littérature, les valeurs de coefficient d'incorporation, dans des conditions fixées de pression et/ou température, varient sur 4 ordres de grandeur, exprimant la sensibilité de la croissance cristalline à son environnement. Les valeurs rapportées se retrouvent généralement entre 0,07 et 1 à 180 K (126,165) alors que Gierens *et al.* (166) extraient un coefficient d'incorporation aussi bas que 0,005 à 200 K. Dans

notre cas,  $\alpha_{incorp}$  se situe soit dans les limites basses (pour la croissance en Vague2), soit en dessous (pour la croissance en Vague1 et Vague2) des données attendues.

Afin de justifier les croissances lentes et le faible coefficient d'incorporation, le mécanisme de croissance a été étudié. Pour cela, il a été possible d'observer, en détails, la croissance d'un cristal. Les images montrées ci-dessous dévoilent la face prismatique d'une demi-colonne couchée (interface prismatique avec le substrat). Les temps relatifs, par rapport à la première image, sont de 2 minutes et de 6 minutes pour les Figure 49 b et c.

Sur la surface prismatique exposée au flux de la Figure 49 a, il est possible de distinguer la présence d'une grande étendue lisse ainsi que d'une rugosité importante sur ses bords. La rugosité semble issue de couches sous-jacentes n'ayant pas encore atteint les arêtes de la surface. Ces défauts sont de l'ordre du micron et moins et disparaissent lors de la croissance. Après 6 minutes de déposition, la face est devenue lisse. La présence de surfaces planes et de rugosités importantes, tant que de couches empilées, suggèrent un mécanisme de croissance bidimensionnelle. Le fait que la face prismatique se comble et devienne lisse après quelques temps confirme ce mécanisme : il est à nouveau nécessaire de nucléer différents îlots pour continuer la croissance du cristal.

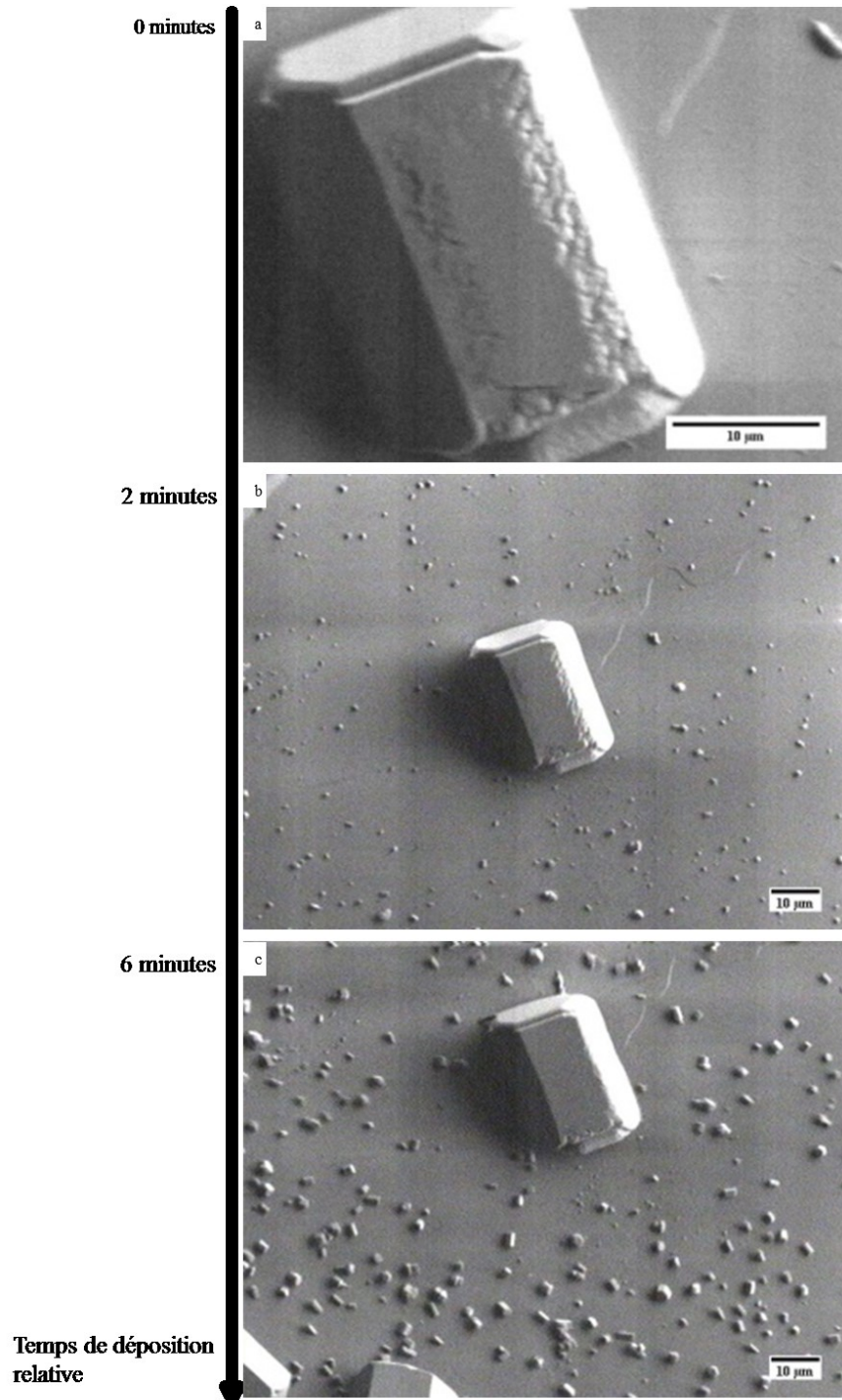


Figure 49 : Croissance de la surface prismatique d'une cristallite de glace sur la muscovite. Les observations sont présentées suivant des temps relatifs face à la 1<sup>ière</sup> image : a)  $t = 0$  minute, b)  $t = 2$  minutes et c)  $t = 6$  minutes. Les barres d'échelle sur les images a, b et c représentent 10  $\mu\text{m}$ .

⇒ *Discussion – Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance*

Pour résumer, grâce aux ratios de morphologies approximant 1, il a été possible de créer un modèle d'approximation du volume des particules à partir de leur taille. Avec le même modèle, la croissance idéale théorique a été calculée afin d'accéder aux coefficients d'incorporation, menant à  $4 \times 10^{-6} < \alpha_{incorp} < 1 \times 10^{-1}$ . Cela explique évidemment les croissances lentes des cristaux dans ces conditions. La forte sursaturation appliquée à notre système permet l'existence d'une croissance bidimensionnelle. Comme il a été décrit dans le chapitre II, la croissance 2D est soutenue grâce à la nucléation de nouveaux îlots d'où la sursaturation critique importante nécessaire sur toutes les faces : cela justifie en partie les faibles valeurs de  $v_{H_2O-mica}$  et  $\alpha_{incorp}$ . La variabilité de  $\alpha_{incorp}$  (dans nos expériences et dans la littérature) découle d'un grand nombre de facteurs, principalement due aux infimes variations dans les conditions de déposition (sursaturation appliquée) ainsi que comme présenté plus haut, aux approximations d'extraction et de traitement des données (incertitudes de mesure dues à la qualité des images (pour la Vague2 en particulier, il est parfois difficile de distinguer les limites des cristaux), estimations des hexagones réguliers, approximations des volumes). À ce propos, Zhang et Harrington (167) ont étudié les coefficients d'incorporation suivant le mécanisme de croissance et surtout, le ratio d'aspect des colonnes. Leurs calculs, pour des colonnes de ratio d'aspect 1,2, mènent à  $\alpha_{incorp} \approx 0,003$  et est équivalent pour les faces basales et prismatiques. À 1,4 de ratio d'aspect,  $\alpha_{incorp-prismatique} \approx 0,0035$  et  $\alpha_{incorp-basale} \approx 0,0028$ , confirmant l'isotropie de croissance observée dans nos expériences. Étant donné la croissance isotrope, il faut que toutes les surfaces aient accès à une même quantité de matériel (eau incidente) durant la même période de temps, et l'incorporation de celui-ci doit être de même grandeur pour toutes les faces. Étant donné que notre taux d'incorporation est très faible (à cause du phénomène compétitif de désorption), il serait délicat d'essayer d'évaluer les apports des flux respectifs (de la phase adsorbée ou directement de la phase gazeuse interceptée par le cristal). Cependant, théoriquement, l'apport dû au flux surfacique (diffusion des molécules de la phase adsorbée,  $F_s$ ) devient négligeable dès 5 minutes de déposition (où l'apport de la phase gazeuse est 10 fois supérieur au flux surfacique adsorbé) (Figure 51 a). Ce rapport de surfaces d'interception est facilement calculé grâce au modèle théorique présenté plus haut ainsi qu'à la longueur moyenne de diffusion de l'eau sur le mica ( $L_{moy-Mica}$ ). Cette dernière provient des valeurs  $D_5$  (coefficient de diffusion) et  $\tau_{res}$  (temps de résidence) extrapolées de la littérature (168) à partir de la diffusion de l'eau



sur une surface de Na-illite entre 300 K et 365 K. Le coefficient de diffusion trouvé est d'environ  $D_s \approx 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , et le temps de résidence à 183 K, d'environ 6 secondes. Ainsi,  $L_{\text{moy-Mica}}$  obtenue est  $\approx 3 \times 10^{-5} \text{ m}$ . Cette distance est confirmée par l'observation de la croissance de la Vague2 face à la Vague1, incluse entre  $1 \times 10^{-5}$  et  $3 \times 10^{-5} \text{ m}$  (Figure 50 a et b).

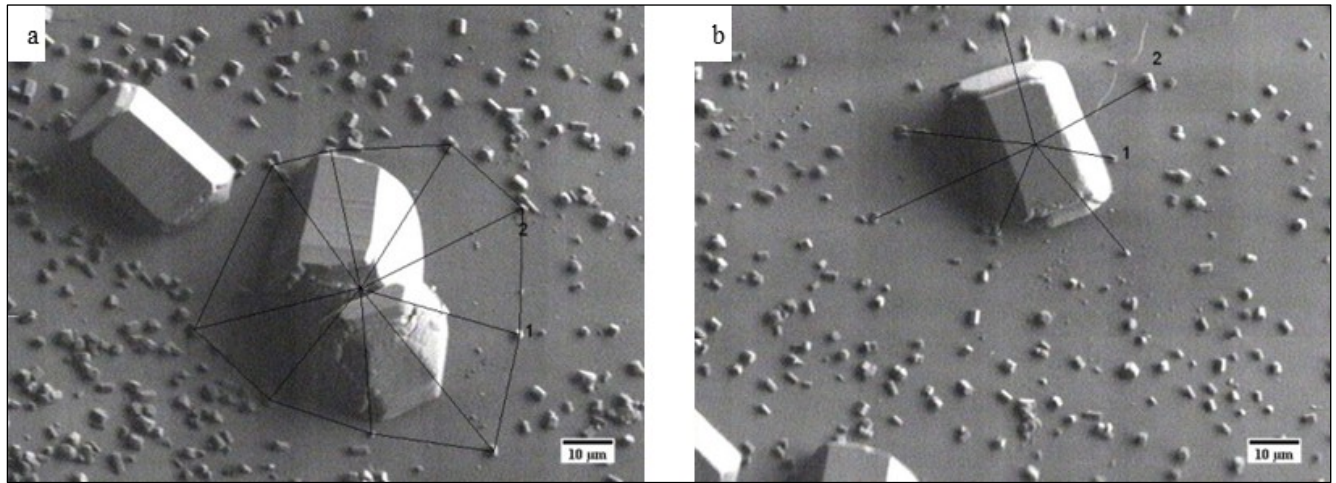


Figure 50 : Impact de la croissance des cristaux de Vague1 sur la localisation de la Vague2. Conséquence expérimentale de l'effet Bergeron (48) et de la distance de diffusion : il existe une couronne dépourvue de cristaux de Vague2 autour de la Vague1. Les barres d'échelle sur les images a et b représentent 10μm.

Afin d'avoir un estimé de l'apport surfacique, il est plus approprié de comparer, à un temps donné, le volume total des cristallites de la Vague2 (Figure 51 b,  $V_{\text{totVague2}}$ ) pour une superficie équivalente à celle occupée par un cristal de la Vague1 en plus de la superficie de la zone exempte de cristaux de Vague 2 due à l'accrétion par diffusion à la surface (Figure 51 b,  $V_{\text{totVague1}}$ ). Ainsi, le volume total des cristaux de la Vague2 représente de 1% à 10% du volume du cristal de la Vague1, si on prend comme référence une zone de même superficie comprenant un cristal de Vague1 ainsi que son périmètre appauvri de cristaux (Figure 51 b, carré rouge). Ainsi, bien que la 'couronne de diffusion' autour du cristal de Vague1 suggère un flux diffusif interfacial significatif alimentant la croissance de celui-ci,  $F_s$  est négligeable face au flux gazeux incident, frappant directement la surface du cristal en croissance. Ce mécanisme, où un cristal croît aux dépens des cristaux alentours, peut être apparenté à l'effet Bergeron (51) (utilisé dans la communauté de chimie atmosphérique), où un flux se crée vers la phase de potentiel chimique le plus faible ( $\mu_{\text{glace}} < \mu_{\text{adsorbé}}$ ). Un gradient de concentration se crée ainsi autour



du cristal (représenté par la couronne de diffusion), dont le rayon est mesurable entre les bords du cristal de Vague1 et les cristaux de Vague2.

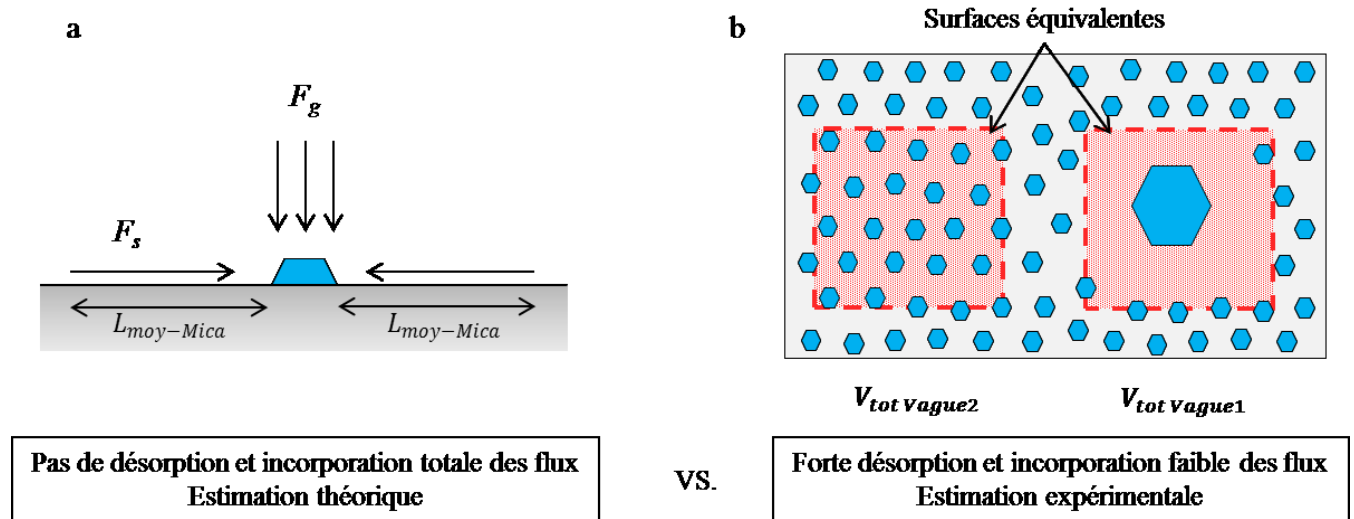


Figure 51 : Estimation de l'apport surfacique.

a) Cas idéal du modèle où la désorption est négligeable et l'incorporation est totale. Dans ce cas, la vitesse de croissance est supérieure à la vitesse théorique idéale préalablement calculée car la surface d'interception comprend celle du cristal mais aussi celle de la 'couronne' de diffusion et b) Cas expérimental où la désorption est grande et l'incorporation du flux, faible. Le volume participant aux cristaux de Vague2 manquants est comparé au volume de Vague1, i.e. seules les molécules participantes à l'établissement de la nouvelle phase sont quantifiées.

Cela conclut sur l'aspect morphologique des cristaux individuels de glace sufigurer le mica. À présent, il est nécessaire d'étudier les effets induits par le substrat, autrement dit les sites de nucléation préférentiels pouvant expliquer les localisations, densités et distributions des cristaux sur le mica.

#### 4.2.2.2 Impacts du substrat minéral : effets de la muscovite

Cette partie détaillera dans un premier temps les sites de nucléation de la Vague1 et dans un deuxième temps, ceux de la Vague2.

#### 4.2.2.2.1 Sites préférentiels de la Vague1

Afin d'observer l'existence (ou non) de sites préférentiels, des expériences de cycles d'adsorption-désorption ont été réalisées. Au total, 5 expériences de ce type ont été faites, seulement une seule sera présentée ici (Figure 52). Trois cycles sont effectués sur le même substrat : les dépôts sont faits à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr durant 20 minutes et s'ensuit l'observation à faible grossissement (afin de pouvoir observer une large zone et éviter toute altération du substrat) puis la désorption de la glace à  $(260 \pm 2)$  K. Après la troisième désorption, le substrat nu est observé en détails afin d'identifier les sites où ont nucléé les cristaux.

*⇒ Observations – Sites préférentiels de la Vague1*

Ci-dessous, une série de trois images issues d'une même expérience d'adsorption-désorption. De gauche à droite, les 1<sup>ière</sup>, 2<sup>ième</sup> et 3<sup>ième</sup> expositions dans les mêmes conditions expérimentales. La 1<sup>ière</sup> exposition (Figure 52 a) est représentée par les flèches rouges, la 2<sup>ième</sup> (Figure 52 b), par les flèches verts et la 3<sup>ième</sup> (Figure 52 c), par les flèches bleues.

Trois phénomènes sont à identifier sur toutes les images. En premier, la densité de cristaux est extrêmement inhomogène sur le substrat. Certaines régions sont entièrement recouvertes alors que d'autres sont encore à nu. La deuxième observation est la ressemblance criante des dépôts de glace : celle-ci semble systématiquement nucléer, au moins, sur les mêmes sites et plus. Pour finir, tous les cristaux semblent exhiber à peu près la même taille (diamètres et longueurs comme le modèle précédent). Sur cette série par exemple, les tailles respectives pour les 1<sup>ière</sup>, 2<sup>ième</sup> et 3<sup>ième</sup> dépositions sont comprises entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ , 10 et 15  $\mu\text{m}$  et 8 et 14  $\mu\text{m}$ . L'évolution de la densité de cristaux en fonction des cycles est observée grâce à la Figure 52. Les flèches sont uniquement des aides visuelles. Il est visible sur les images que les cristaux pointés sont plus petits, plus nombreux autour du cristal de 1<sup>ière</sup> déposition.

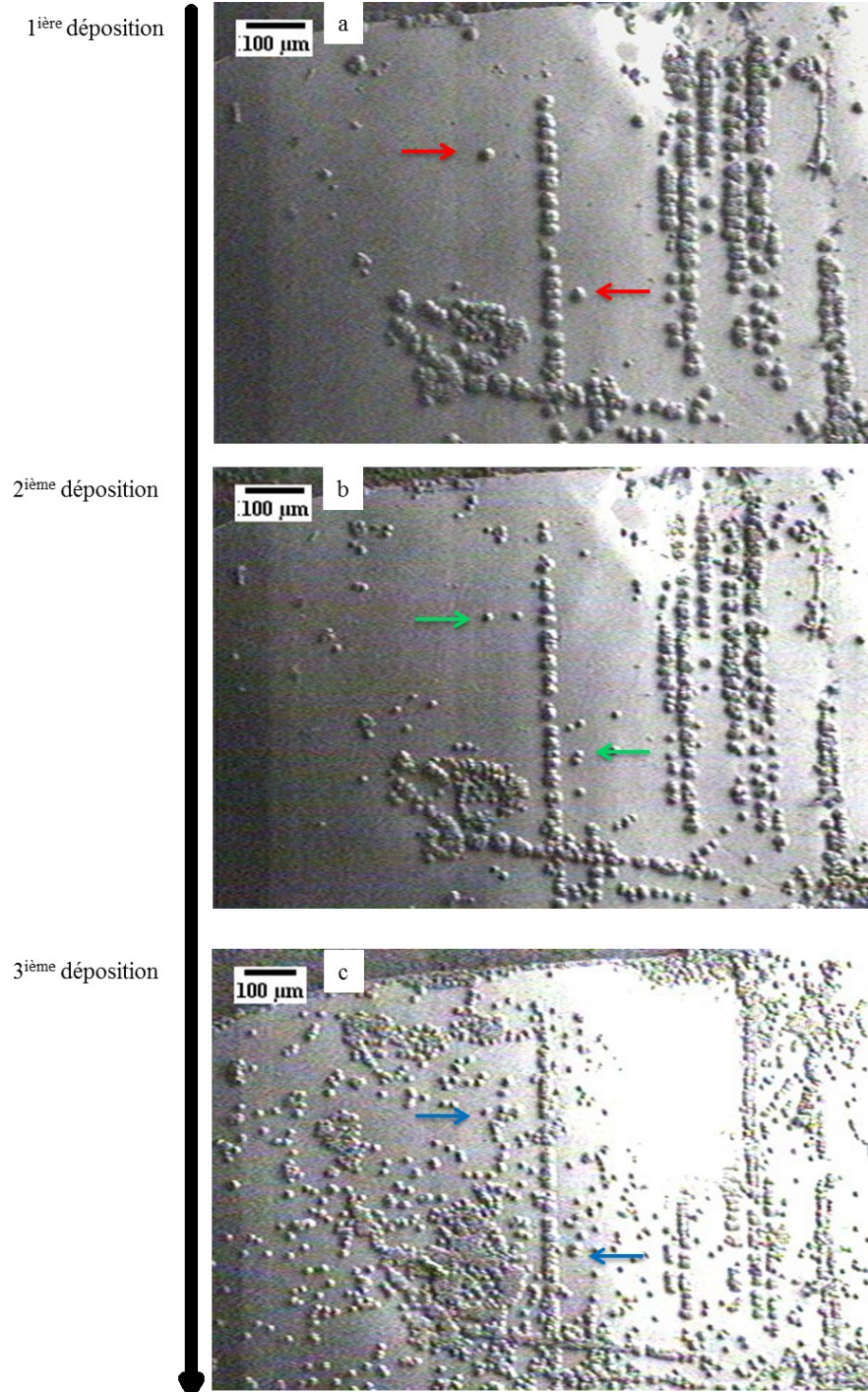


Figure 52 : Trois cycles de déposition/désorption sur le même substrat de muscovite. Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1) \text{ K}$ ,  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Les barres d'échelle sur les images a, b et c représentent  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

La deuxième observation (i.e. les localisations spécifiques de nucléation des cristaux de glace), est approfondie grâce à l'étude du substrat nu après la 3<sup>ème</sup> désorption. La Figure 53 a est un rappel des cristaux observés après la 1<sup>ère</sup> déposition. À sa droite, la Figure 53 b présente le substrat nu au même grossissement. On distingue clairement les rainures et défauts sur le substrat, qui ont engendrées la nucléation (Figure 52, les flèches encadrent une rainure). La Figure 53 c montre un grossissement de l'encadré de la Figure 53b. Les impuretés encadrées en rouge sont celles ayant initié la nucléation lors du 1<sup>er</sup> cycle (les rainures et amas de mica sont issus du processus de séparation des feuillets lors de la préparation du substrat). En vert sont encadrés les défauts ayant initié la nucléation lors du 2<sup>ème</sup> dépôt et en bleu, les impuretés inertes. Il est d'ailleurs notable que, contrairement aux attentes, les marches et rebords ne soient jamais observés comme étant de bons sites nucléants (voir toutes les images précédentes et les Figure 53 d, e et f). Certaines fois, comme sur les Figure 53 g et h, les rebords sont tapissés de cristaux. Cependant, lors de l'examen en détails des rebords, la nucléation se présente lorsque ceux-ci exhibent une forte rugosité. Les impuretés nucléantes observées sont toutes de formes convexes, et arborent des diamètres (et longueurs) inférieurs à 20µm.

#### ⇒ Discussion – Sites préférentiels de la Vague1

Pour résumer les observations et analyses précédentes, il a été vu que les localisations et densités de nucléation de la Vague1 sont très disparates, et sont dues aux impuretés convexes de l'ordre de dizaines de microns (résidus de mica dus au processus de clivage, impuretés et défauts quelconques (peut-être carbonées aux vues du spectre XPS et EDS à l'Annexe 2) ou encore des impuretés indétectables au MEB). L'existence de ces sites spécifiques est confirmée lors des expériences d'adsorption-désorption, qui révèlent invariablement leur pouvoir nucléant grâce à la nucléation systématique et reproductible de glace à ces endroits précis. Il est d'ailleurs intéressant d'observer l'inefficacité des marches et rebords, excepté lors de l'existence d'une rugosité importante. Pour finir, le nombre de cristaux augmente avec les cycles répétitifs d'adsorption, et sont tous de tailles relativement similaires.



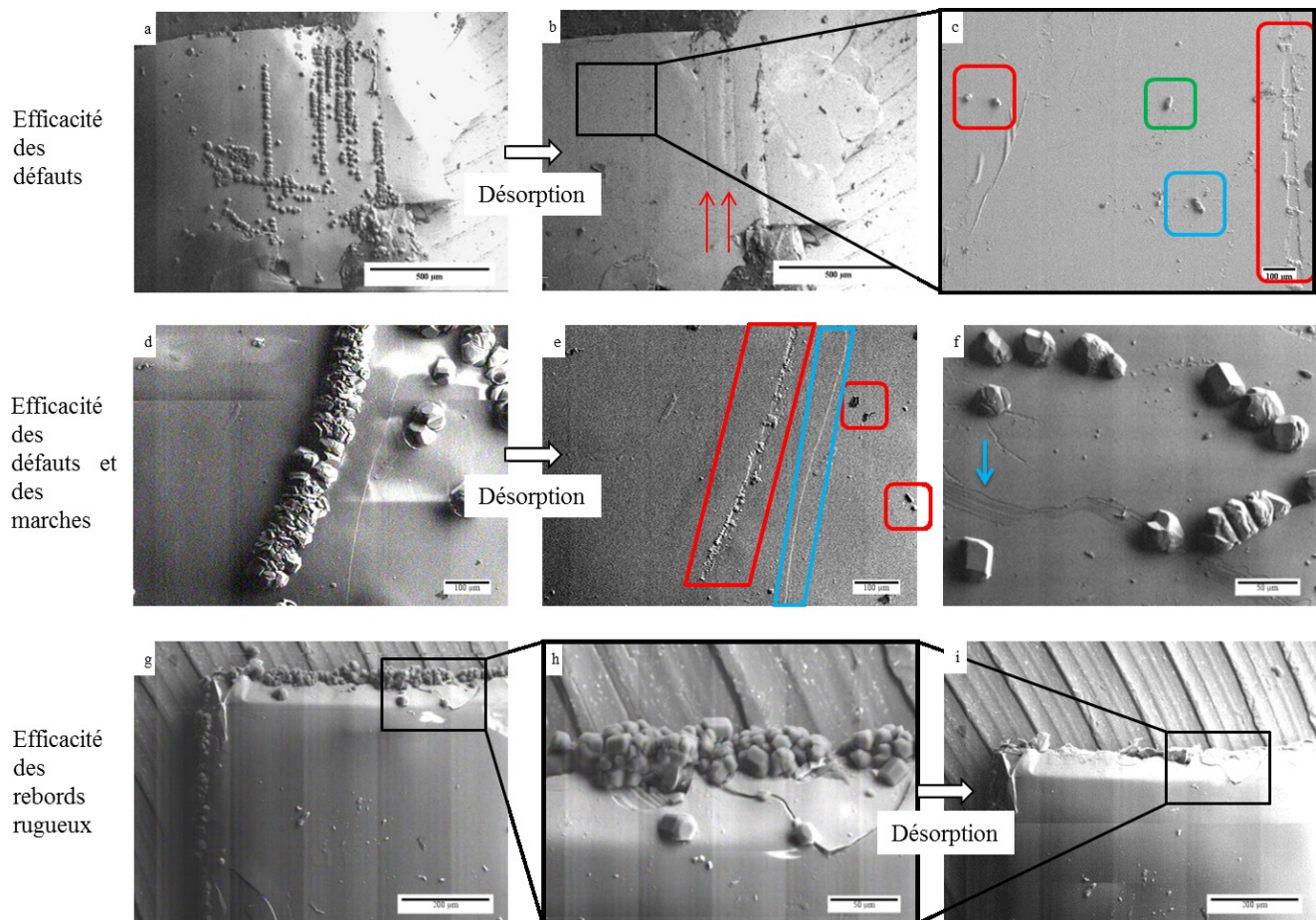


Figure 53 : Observations en détails des sites préférentiels de la Vague1.

Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1) \text{ K}$ ,  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$  durant 20 minutes. a) 1<sup>ère</sup> déposition voir Figure 52 ci-dessus, b) Substrat après désorption, c) Observation en détails des impuretés nucléantes (en rouge, impuretés nucléantes lors de la 1<sup>ère</sup> déposition, en vert, lors de la 2<sup>ème</sup> déposition, en bleu, impuretés non-nucléantes), d), e) et f) Déposition/désorption sur le mica et inefficacité des marches, g), h) et i) Déposition/désorption sur le mica : les cristaux nucléent sur les rebords rugueux. Les barres d'échelle sur les images a, b, g et i représentent 500  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  sur les images c, d et e, et 50  $\mu\text{m}$  sur les images f et h.

En tout premier lieu, il est important de noter qu'aux vues des disparités de localisations et de densités locales de cristaux, la notion de densité surfacique (plus communément rapportée en nombre de noyaux ou de sites de nucléation par  $\text{cm}^2$ ) ne s'applique pas ici. D'après nos observations, les impuretés nucléantes sont majoritairement des défauts convexes externes (qu'ils soient de composition minérale ou carbonée), ou des constituants du substrat (rugosité), dont l'occurrence est disparate, pouvant provenir de l'environnement ou des processus de préparation. Une information intéressante à soulever est l'inefficacité des marches et rebords (présentant possiblement les mêmes plans cristallins) lisses

envers la nucléation de la glace, alors que les rebords rugueux sont parsemés de cristaux. Alors que l'on pourrait citer l'argument de fonctionnalisation chimique (de l'existence de terminaisons OH par le feuillet octaédrique pour le {010} (169)) ou du défaut que crée la marche, c'est leurs aspérités qui apparaissent efficaces face à la nucléation. Il est intéressant d'ajouter que, la plage de tailles fines et uniformes exprime la nucléation simultanée des cristallites, signifiant que la glace a nucléé sur des endroits de propriétés semblables. D'après nos observations, ces propriétés sont dues au caractère rugueux (aspérités convexes), car une composition chimique équivalente pour toutes les particules semble peu probable. Toutes ces caractéristiques nous mènent à la conclusion que le processus de nucléation de la Vague1 est majoritairement de type hétérogène lors de la 1<sup>ière</sup> déposition.

Finalement, quant à l'augmentation de la densité surfacique de cristaux lors des 2<sup>ième</sup> et 3<sup>ième</sup> cycles, deux hypothèses sont plausibles : soit l'altération chimique de certaines surfaces, soit l'existence de restants d'eau piégée dans les anfractuosités des défauts. La 2<sup>ième</sup> hypothèse est confirmée par notre capacité à observer le substrat après désorption, alors qu'initialement, l'accumulation de charges sur celui-ci rend son étude impossible. Ici encore, la nucléation est qualifiée d'hétérogène puisque c'est l'existence de l'eau préalablement déposée qui améliore le processus de nucléation.

#### **4.2.2.2 Sites préférentiels de la Vague2**

⇒ *Observations – Sites préférentiels de la Vague2*

En laissant la croissance se poursuivre, on voit apparaître un phénomène tout à fait inattendu et bien distinct des processus initiant la Vague1. Ici encore, le substrat est maintenu à  $(183 \pm 1)$  K et la pression à  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. Les cristaux de la Vague2 apparaissent après 70 à 100 minutes de déposition. La séquence d'images ci-dessous retrace les étapes de croissance de la Vague2 durant la déposition. Ces images sont montrées à titre indicatif car elles sont extraites de 4 expériences similaires : les temps de déposition ne sont ainsi pas reproductibles mais les divers phénomènes observés le sont. La croissance de la Vague2 est cependant très rapide, en moins 5 à 10 minutes, les taches brunes parsemant le substrat ont nucléé les cristaux de glace tapissant celui-ci.

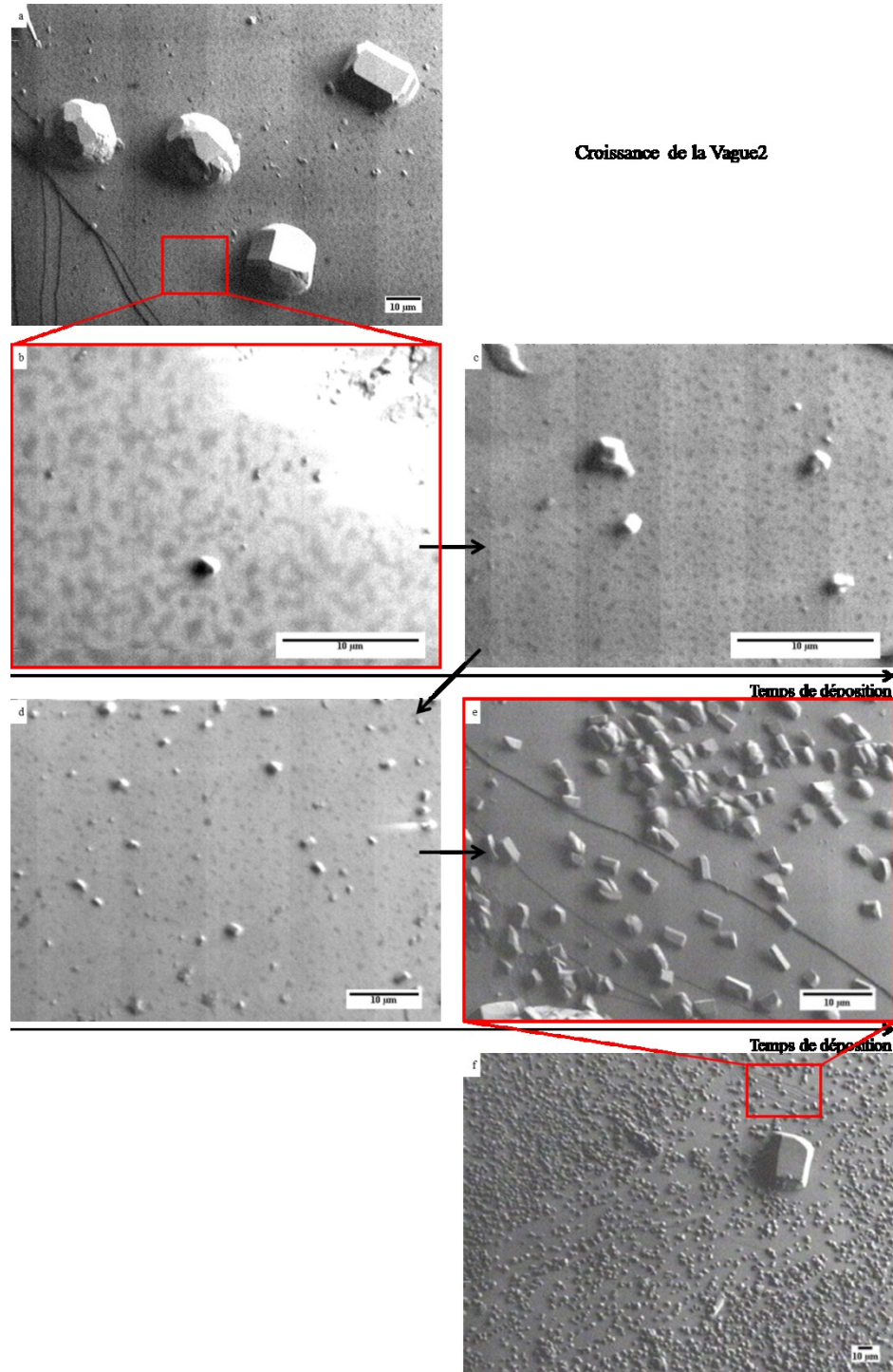


Figure 54 : Croissance de la Vague2 sur le mica.  
 Les temps de déposition ne sont pas indiqués car ces images sont extraites de 4 expériences distinctes (les faibles variations de température et pression mènent à des croissances relatives plus ou moins avancées) néanmoins, la croissance suit l'ordre choisi. Les barres d'échelle représentent 10  $\mu\text{m}$ .

La deuxième vague de nucléation commence par le tapissage de la surface de mica par des zones noires inhomogènes interconnectées (Figure 54 b). Après quelques instants, le ‘film d’eau’ adsorbé se répartit en gouttelettes monodisperses ( $1,0 \pm 0,3$ )  $\mu\text{m}$ , quasi-sphériques, distribuées à des intervalles quasi-réguliers (de centre à centre :  $(2,0 \pm 0,5)$   $\mu\text{m}$ ). Ce ‘film’ n’a aucune sélectivité de surface : il s’étend sur le plan basal plat du mica, sur les marches et à proximité des cristaux de la Vague1. Après quelques minutes (environ 2 à 5 minutes), les agglomérats croissent, créant un tapis, identique morphologiquement à la Vague1 (constitué de colonnes couchées et de semi-sphères) mais environ 1000 à 3000 fois plus petits en volume. On peut voir sur les Figures 54 c et d, l’homogénéité de la disposition (la densité surfacique est d’environ  $2,5 \times 10^6$  cristaux/ $\text{cm}^2$ ) et de la taille des particules composant le tapis de glace. Finalement, le mica se retrouve recouvert de cristaux et la croissance de ceux-ci va éventuellement recouvrir le substrat, créant un film de glace compact, mais inhomogène selon les tailles de grains (Vague1, Vague2) ainsi que leur disposition (Figure 54 e et f).

#### ⇒ Discussion – Sites préférentiels de la Vague2

Ces observations nous ont permises de mettre en évidence : la non-sélectivité du substrat face à la nucléation ainsi que l’homogénéité de la taille des cristaux de Vague2.

La première caractéristique est donc l’uniformité (taille et distribution) du tapis de glace face au substrat. Comme il a été mentionné plus tôt, le mica est un bon nucléateur, son pouvoir nucléant étant attribué à sa correspondance de réseau avec la {0001} de la glace, (allégeant le stress infligé aux premières couches en croissance) ainsi qu’à ses plans hydroxylés et à la présence d’ions. Récemment, Abdelmonem *et al.* (157) ont d’ailleurs observé l’organisation partielle de la première couche d’eau à l’interface du mica {001} facilitant la cristallisation, dû possiblement à la correspondance de réseau, confirmant le caractère nucléant du minéral. Contrairement à ce qui est véhiculé dans la littérature, nos observations suggèrent des mécanismes de nucléation bien distincts de la TCN, d’où les arguments avancés d’angle de contact et de correspondance de réseau pourraient ne pas être adéquats.

La Vague2 apparaît suite à la formation d’un film suivi de l’apparition soudaine d’un tapis interconnecté, puis uniforme de ‘gouttes’ sur le substrat. Ici, le mot ‘goutte’ ne réfère pas à l’état liquide



ni solide en particulier. Serait-ce un liquide surfondu? Une seule certitude existe : cet état adsorbé est assez mobile (visqueux) pour permettre la réorganisation morphologique du film. Cette phase sera ainsi référée comme ‘la phase adsorbée’. C’est la régularité de disposition et de taille des gouttes (Figure 54 c) et des cristaux (Figure 54 e) qui excluent les processus classiques de nucléation, qui sont par nature stochastiques. Ces motifs et dispositions (Figure 54 b, c et d) sont typiques du processus de séparation de phase qu’est le démouillage spinodale. Celui-ci est un mécanisme de séparation de phase (substrat sec vs. substrat mouillé), basé sur les fluctuations d’épaisseur d’un film thermodynamiquement instable. La sursaturation gazeuse, ainsi que les forces d’adhésion, mènent à l’adsorption de plusieurs monocouches sur le substrat afin de créer le film adsorbé. Après une certaine épaisseur ( $< 100$  nm), le film est instable : de légères fluctuations d’épaisseur provoquent la compétition entre une augmentation de courbure (i.e. pression de Laplace) et les forces longue-portée de cohésion ( $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}-\text{Mica}$ ). Les modulations d’épaisseur ainsi induites (i.e. perturbation de l’interface) créent des gradients de pression (d’où des flux localisés au sein du film), mais surtout, la création d’un volume (due à la courbure) va abaisser l’énergie libre du système, voulant retourner à un état stable (i.e. celui du mouillage partiel). De ces perturbations croient, grâce aux variations thermiques, des ondes capillaires qui, à une amplitude caractéristique critique, mènent au démouillage spontané du film (en gouttelettes). Ce processus de diminution d’énergie libre du système se base ainsi sur les compétitions entre les forces de tension de surface, la contrainte visqueuse et les forces d’adhésion qui contrôlent les fluctuations d’épaisseur du film. Ce phénomène décrit parfaitement les observations faites (Figure 54), décrit adéquatement l’évolution morphologique et énergétique du film adsorbé et la formation des cristaux de la Vague2. Ainsi, si cette phase n’est pas initialement solide (Figure 54 b), soit elle subit une cristallisation lors de sa croissance créant les germes solides, soit elle est le nouveau support à la croissance des cristaux de Vague2.

Cela termine les observations, résultats et postulats développés des phénomènes de nucléation lors du recouvrement partiel de glace sur un substrat minéral. Afin d’observer clairement et confirmer les hypothèses précédemment établies sur le mica face à l’effet du substrat (variation de l’angle de contact), les mêmes expériences ont été réalisées sur l’or.

### 4.2.3 Recouvrement partiel de l'or

Dans cette partie seront exposés, comme précédemment, les observations et analyses des cristallites de glace ayant crûs sur l'or. Les dépôts sont faits dans les mêmes conditions que sur le mica, soit à  $(183 \pm 1)$  K, une pression de  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr et suivant une exposition d'une quinzaine de minutes avant la première observation. Au total, afin de s'assurer de la véracité et reproductibilité des phénomènes, plus de 20 expériences ont été effectuées. Cinq expériences de 'dépositions en cycle' et cinq de 'détection des impuretés' ont été effectuées, le reste (une dizaine) étant les expériences d'observation de nucléation, localisation et morphologie des cristaux de glace sur l'or.

Les attentes des morphologies de cristaux sont répertoriées dans le Tableau 3. La morphologie attendue est telle que présentée par Pfalzgraff (64), des colonnes couchées, dont l'interface est constituée du plan  $\{10\bar{1}0\}$  de la glace. La surface de l'or pur poly cristallin ne présente aucun site chimique ou physique susceptible de favoriser la nucléation de glace d'où un processus de nucléation homogène attendu.

À titre d'exemple, ci-dessous (Figure 55) sont présentés les résultats obtenus après 35 à 90 minutes d'exposition. Étant donné que l'or est un bon conducteur, le substrat utilisé est réutilisé puisque les charges ne s'accumulent pas au sein de celui-ci n'influençant pas les morphologies des nouveaux cristaux.

Les caractéristiques de nucléation, localisation, densité surfacique et morphologie des cristallites semblent, à première vue, drastiquement différentes de celles observées sur le mica. Comme pour la section précédente, les observations, analyses et discussions seront détaillées en deux paragraphes distincts traitants, dans un premier temps, de la glace (morphologie, distributions de taille, vitesse et mécanisme de croissance), puis dans un second temps, des spécificités apportées par le substrat.

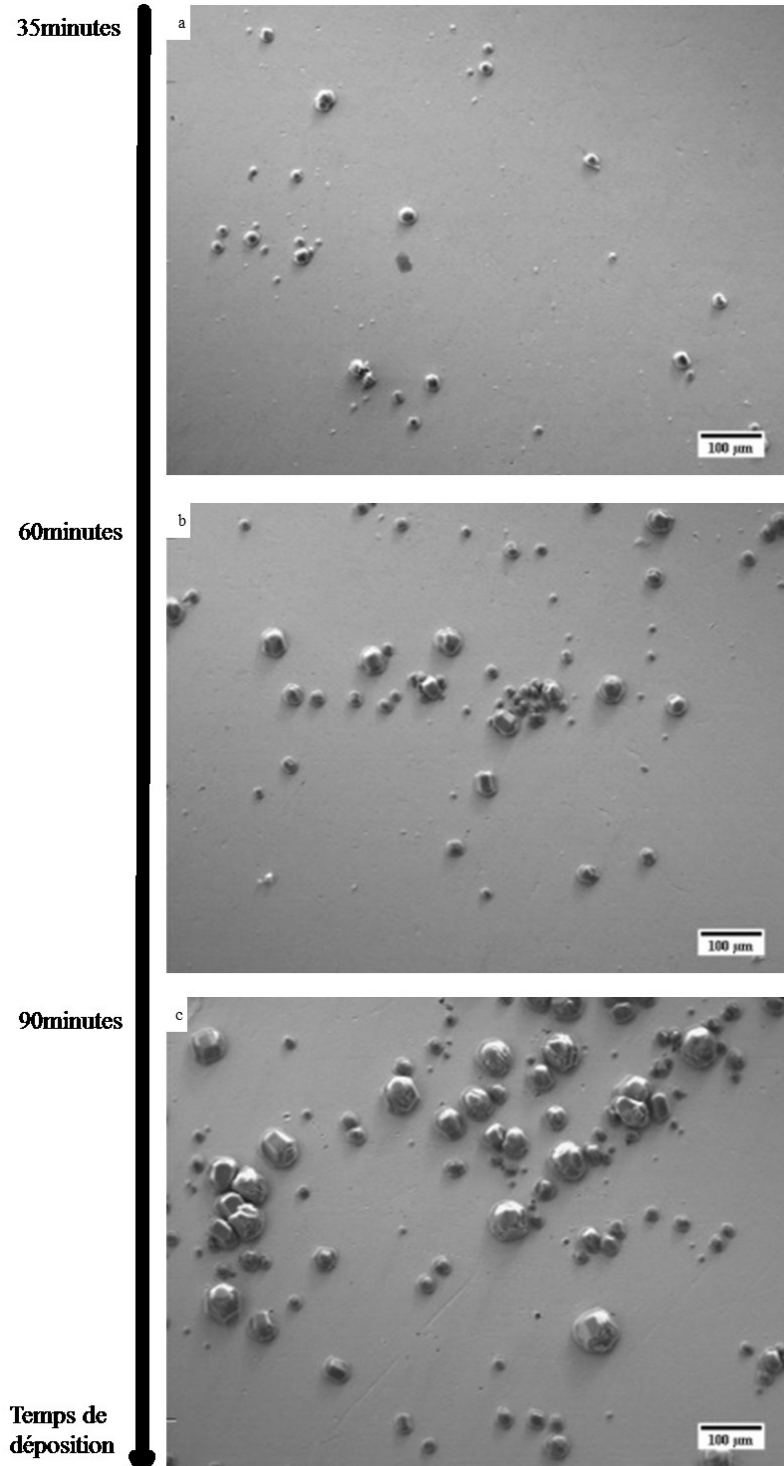


Figure 55 : Survol d'une séquence de déposition de glace sur l'or à 183K. Les dépôts sont faits à  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{Torr}$ . Les images présentées sont après a) 35 minutes, b) 60 minutes et c) 90 minutes de déposition. Les barres d'échelle représentent 100 $\mu\text{m}$ .

### 4.2.3.1 Aspect de la glace sur l'or

#### 4.2.3.1.1 Morphologies et orientations

⇒ *Observations – Morphologies et orientations*

Les images ci-dessous présentent l'état du film de glace après 90 minutes de déposition à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr.

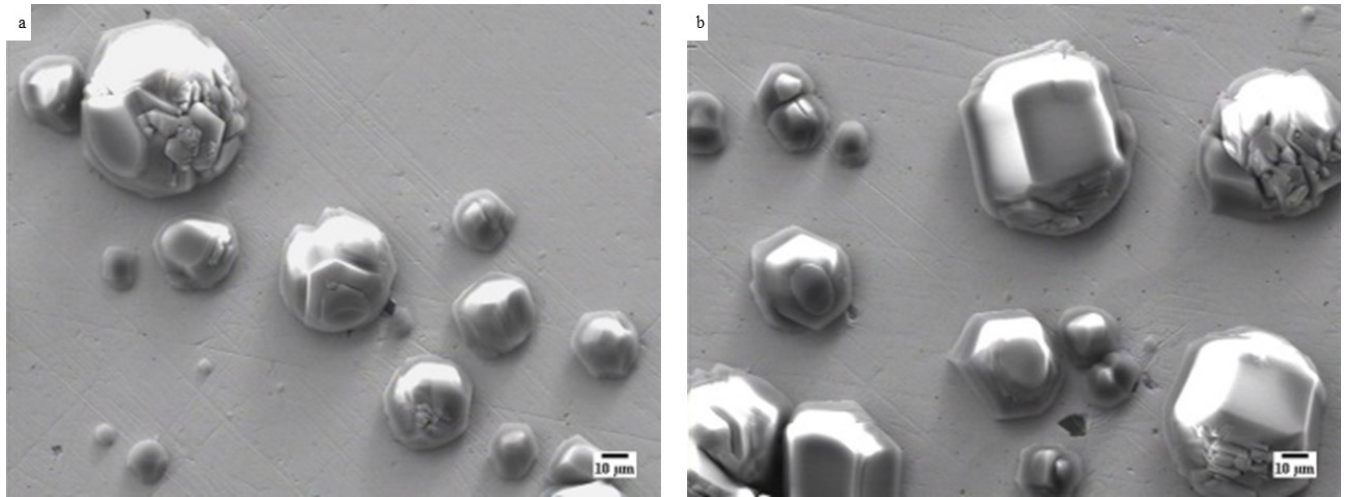


Figure 56 : Dépôts de glace sur l'or après environ 90 minutes.  
Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1)$  K et  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. Les barres d'échelle représentent  $10\mu\text{m}$ .

Les colonnes debout (où la face basale est parallèle au substrat et les faces coniques non facettées lui sont perpendiculaires) ainsi que les cristaux hémisphériques facettés représentent 95% des cristaux sur l'or (Figure 56 a et b). Cependant il est ardu d'identifier clairement ces deux types de morphologies : la plupart du temps, les cristaux présentent une morphologie hybride, exhibant une face basale, ainsi que de nombreuses autres facettes non-identifiées, mais l'aspect général de ces cristaux est une demi-sphère. Les 5% restants des cristaux présentent des morphologies de demi-colonnes couchées, de ratio d'aspect variant entre 1,1 et 1,4. Pour la majorité, trois faces prismatiques sont visibles dont l'une est parallèle au substrat et les extrémités des demi-colonnes, généralement constituées des faces pyramidales et basales, sont substituées par la continuité de plans prismatiques similaires, créant des marches d'escaliers parallèles au substrat.

La caractéristique principale de la glace sur l'or est la présence d'un pied (appelé piédestal, étant l'étalement de l'interface glace-or, clairement visible sur les gros cristaux des Figure 56 a et b), d'épaisseur estimée à quelques microns (entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ ), dès que la taille (diamètre et longueur) excède  $(15 \pm 6) \mu\text{m}$ . Cette assise peut-être soit pseudo-octogonale (supposant le plan attendu  $\{10\bar{1}0\}$  créant l'interface avec le substrat), d'aspect octogonal allongé pour les demi-colonnes ou sphérique (Figure 56 a et b respectivement), soit hexagonale quasi-régulière (présumant l'interface telle que Au- $\{0001\}$ ). L'angle de contact ainsi observé à l'interface Au-Glace est généralement aux alentours de  $90^\circ$ . Avant de passer aux analyses cinétiques, il est intéressant d'essayer de comprendre l'origine des supports pseudo-octogonaux et hexagonaux en observant les morphologies des cristaux de taille nanométrique. Ci-dessous sont présentées trois images de cristaux à un faible état d'avancement de croissance (Figure 57 a, b et c).

Les plus petits cristaux ne sont que de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, et exhibent des morphologies très distinctes allant de la sphère (Figure 57 a) à l'hexagone bien défini (Figure 57 b). Le plus petit germe observé (Figure 57 a) semble quasi-parfaitement sphérique, d'environ  $0,6 \mu\text{m}$  de diamètre alors que, à ce stade précoce de la croissance, on trouve des cristaux déjà organisés (Figure 57 b et c). Ici, l'information importante à tirer est l'inexistence du piédestal, confirmant l'observation précédente de son développement tardif au cours de la croissance du cristal.

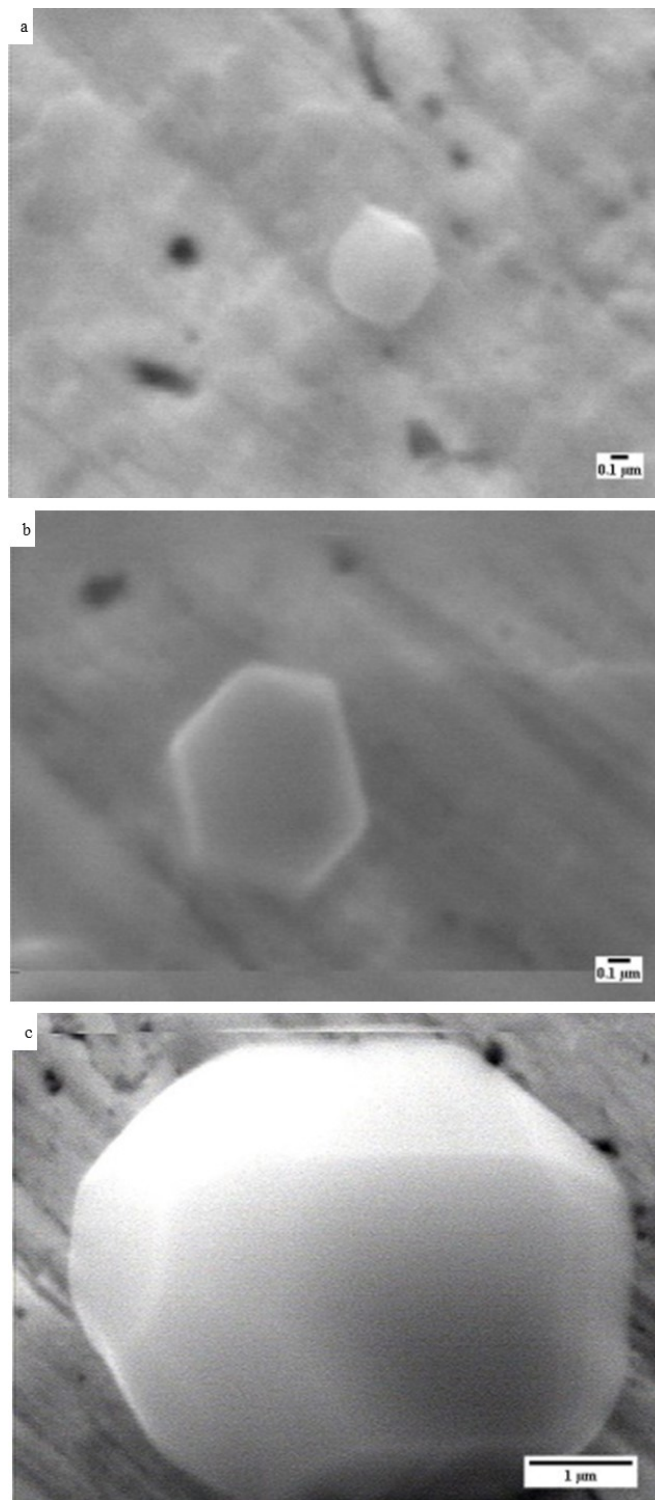


Figure 57 : Cristaux microniques et nanométriques de glace sur l'or.  
 Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1) \text{ K}$  et  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Les barres d'échelle sur les images a et b représentent  $0,1 \mu\text{m}$ , alors qu'elle représente  $1 \mu\text{m}$  sur l'image c.

⇒ *Discussion – Morphologies et orientations*

En résumé, la glace exhibe des morphologies hybrides, arborant des géométries diverses sphériques (facettées ou colonnes debout) et en demi-colonnes. Ils développent, au cours de leur croissance, un piédestal pseudo-octogonal ou hexagonal (d'interfaces supposées Au- $\{10\bar{1}0\}$  et Au- $\{0001\}$  respectivement), n'existant pas avant que le cristallite n'atteigne un diamètre d'environ  $(15 \pm 6) \mu\text{m}$ . Ici, nous allons discuter des phénomènes observés suivant la chronologie de leur observation durant la croissance, à partir des cristallites nanométriques aux micrométriques présentant les développements de piédestaux.

La Figure 57 a, montrant une morphologie quasi-sphérique d'aspect totalement non-mouillant, est de premier intérêt. La sphéricité du germe, dans ces conditions de température et pression, où les cristallites sont attendues partiellement facettées, est assez surprenante, pouvant suggérer la nucléation d'une phase liquide (surfondue) avant sa cristallisation. En effet, Jenniskens *et al.* (170) ont observé l'existence d'eau liquide (visqueuse) dans le domaine de la glace cubique (de 140 à 210 K) à partir de la phase vapeur, exprimant ainsi la possibilité de créer des germes liquides (sous)nanométriques dans nos expériences. Deux mécanismes hypothétiques pourraient être à l'origine de cette phase visqueuse : la nucléation du germe sur la prolongation de la ligne de coexistence de phase (liquide-gazeux) ou l'existence du 2<sup>nd</sup> point critique (très discutée !). À 183K, l'estimation de la pression de vapeur saturante du liquide (144) est d'environ  $\sim 1,4 \times 10^{-4}$  Torr, présentant ainsi une sursaturation par rapport à la glace de  $S = 1,8$  alors que nos dépôts sont faites à  $S = 14$ . Il est ainsi tout à fait possible de nucléer un embryon de liquide surfondu, adoptant la géométrie la plus adéquate à sa minimisation d'énergie libre. La deuxième hypothèse évoquée (très controversée) est l'existence à haute pression d'un 2<sup>nd</sup> point critique au sein du diagramme de phase de l'eau, séparant deux états liquides de haute et faible densité. Sa localisation reste incertaine (Bertrand *et al.* (19) :  $P_{2ndPC} = 2,3 \times 10^5$  Torr,  $T_{2ndPC} = 227$  K; Kanno *et al.* (171) :  $P_{2ndPC} = 1,5 \times 10^6$  Torr,  $145 \text{ K} < T_{2ndPC} < 175 \text{ K}$ ) mais grâce à ces estimations, il est possible par la relation de Laplace, d'estimer le rayon de la goutte liquide dans ce domaine de conditions (Figure 58). Pour des pressions entre  $2 \times 10^5$  et  $2 \times 10^6$  Torr (où devrait se trouver la transition), le germe serait constitué de 130 à 40 000 molécules d'eau, respectivement de rayon entre 0,9 et 6 nm (avec  $\gamma_{liq \text{ surfondu}} = 0,088 \text{ Nm}^{-1}$ ). Bien que cela semble plausible théoriquement, cette hypothèse n'est

présentée qu'à des fins informatives, n'excluant aucun mécanisme pouvant mener à la morphologie intrigante arborée par le germe sphérique.

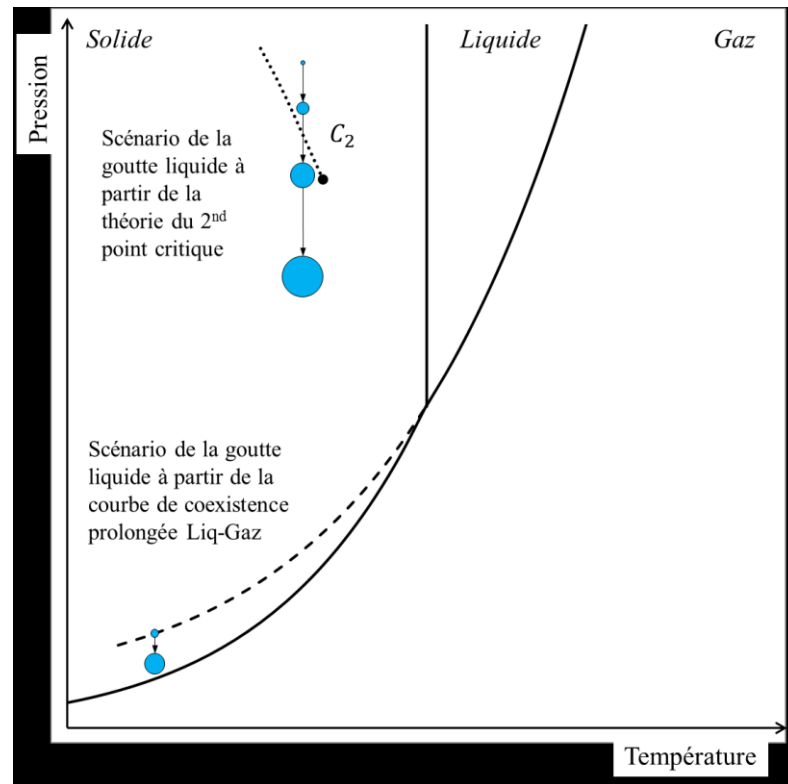


Figure 58 : Scénarios de nucléation liquide dans le domaine solide.

Sur la Figure 57 b et c, les cristaux apparaissent clairement à l'état solide puisqu'ils présentent des facettes hexagonales, prismatiques et pyramidales. L'angle de contact exhibé avec le substrat est très élevé, avoisinant les 90°, indiquant une faible affinité entre la glace et la surface d'or.

C'est avec la croissance de ces morphologies initiales que les formes précédemment présentées se développent, présentant un piédestal quasi-octogonal ou hexagonal surmonté d'un cristal semi-sphérique (basale ou facetté) ou parfois d'une demi-colonne. L'hypothèse proposée du mécanisme du développement de cette assise est décrite ci-dessous. En premier lieu, il est exclu d'imaginer que le support induise la croissance des cristaux sus-jacents (bien qu'il y ait une apparente sélectivité face à la morphologie), étant donné que certains cristaux soient déjà sphériques ou en demi-colonnes avant même le développement de celui-ci. C'est ainsi, à partir d'une taille critique ( $\sim 15 \mu\text{m}$ ), que le piédestal



apparaît clairement. L'hypothèse la plus probable est que sa formation est due la compétition entre l'apport des molécules d'eau par diffusion à la surface du substrat, complétant le piédestal, face à l'apport direct de la phase gazeuse, ce dernier étant à la source de la croissance du cristal sus-jacent. Le support '2D' est supposé croître grâce au même mécanisme que précédemment expliqué (effet Bergeron), où les molécules adsorbées sur le substrat affluent vers le cristal/piédestal depuis une longueur moyenne de  $L_{moy-H_2O/Au} \approx 8 \times 10^{-5} \text{ m}$  (calculée des coefficient de diffusion rapportés par Thiel & Madey (172) pour l'eau sur les métaux). Ici, il est intéressant de faire une comparaison entre les morphologies des cristallites observées sur la muscovite ou sur l'or. En effet, comme on peut le remarquer, la longueur de diffusion sur les substrats sont similaires ( $L_{moy-H_2O/Mica} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ m}$  et  $L_{moy-H_2O/Au} \approx 8 \times 10^{-5} \text{ m}$ ) pourtant l'existence du piédestal n'est observée que sur les dépôts faits sur le métal. Il est, en réalité, plus pertinent de s'intéresser aux temps de résidence des molécules adsorbées. Considérons le cas décrit sur le schéma ci-dessous (Figure 59) : c'est une image figée de l'état de la surface en périphérie de la zone de diffusion.

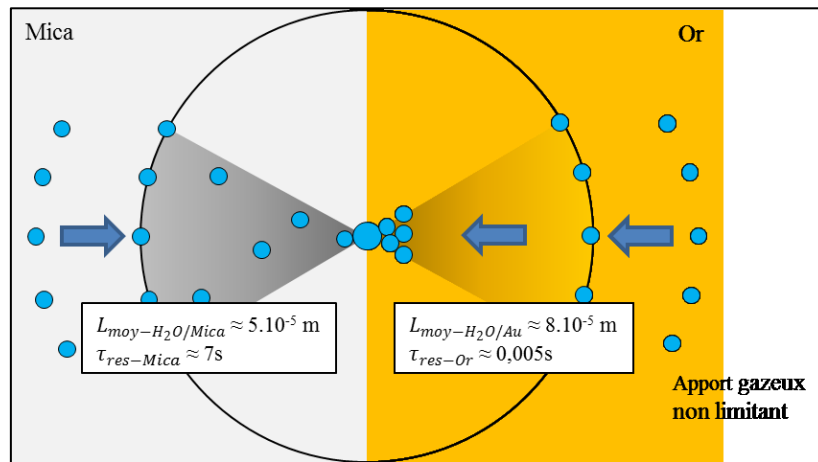


Figure 59 : Schéma de comparaison des vitesses des flux surfaciques sur l'or et sur le mica.

Les molécules se dirigent vers le centre de la zone de diffusion où elles sont incorporées dans le cristal. Sur la muscovite, environ 7 secondes (i.e., long temps de résidence,  $\tau_{res}$ ) sont nécessaires pour parcourir  $L_{moy-H_2O/Mica} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ m}$  (i.e., diffusion lente, probablement dû à une forte corrugation du potentiel de diffusion : espèces ioniques et liaisons H de surface), alors que seulement 0,005 secondes (i.e., court temps de résidence) sont nécessaires pour parcourir  $L_{moy-H_2O/Or} \sim 8 \times 10^{-5} \text{ m}$  sur l'or (i.e.,

diffusion rapide, probablement dû à une faible corrugation du potentiel de diffusion). Ces estimés reflètent que même si les longueurs de diffusion sont semblables pour ces deux substrats, les taux de diffusion et les temps de résidence sont très différents. À présent, en simplifiant le système et en estimant la déposition ‘couche par couche’, une certaine quantité de matériel ( $X$ ) se trouve dans la zone circonscrite par  $L_{moy}$ , d’où le flux incorporé qui s’exprime tel que  $\frac{X}{\tau}$ . Ainsi pour un temps donné, l’apport en molécules adsorbées est de quatre à cinq ordres de grandeur plus grand sur l’or que sur le mica (la concentration en périphérie de la zone de diffusion est estimée non limitante, i.e. les temps de déposition d’une monocouche varient entre  $4 \times 10^{-4}$  et  $4 \times 10^{-2}$  sec, soit, comparables au temps de résidence sur l’or). Quant à l’existence du piédestal sur l’or, étant donné que l’apport de molécules d’eau à l’interface est plus important que l’apport direct issu de la vapeur (car l’interface et ses alentours interceptent le flux gazeux ainsi que le flux surfacique adjacent) et que le volume du piédestal (‘2D’) est bien inférieur à celui du cristal, celui-ci se développe plus rapidement. Il est ainsi à noter que, bien que la diffusion de l’eau sur la glace soit importante à cette température ( $L_{moy-H_2O/H_2O}$  se situe entre 0,5 et 5  $\mu m$ , calculé à partir des données présentées par Gladich *et al.* (173) à 180 K), elle n’est pas suffisante pour redistribuer les flux incidents de façon isotrope avant la désorption. Le piédestal est donc une extension du cristal initial et de son orientation face au substrat.

#### 4.2.3.1.2 Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance

⇒ *Traitement de données – Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance*

Cette partie est dédiée à l’étude des vitesses de croissance et les distributions de taille de la glace sur l’or. Les dépositions sont faites à  $T = (183 \pm 1)$  K et  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. Ci-dessous, la Figure 60 présente l’évolution d’un film de glace entre 35 et 100 minutes de déposition.

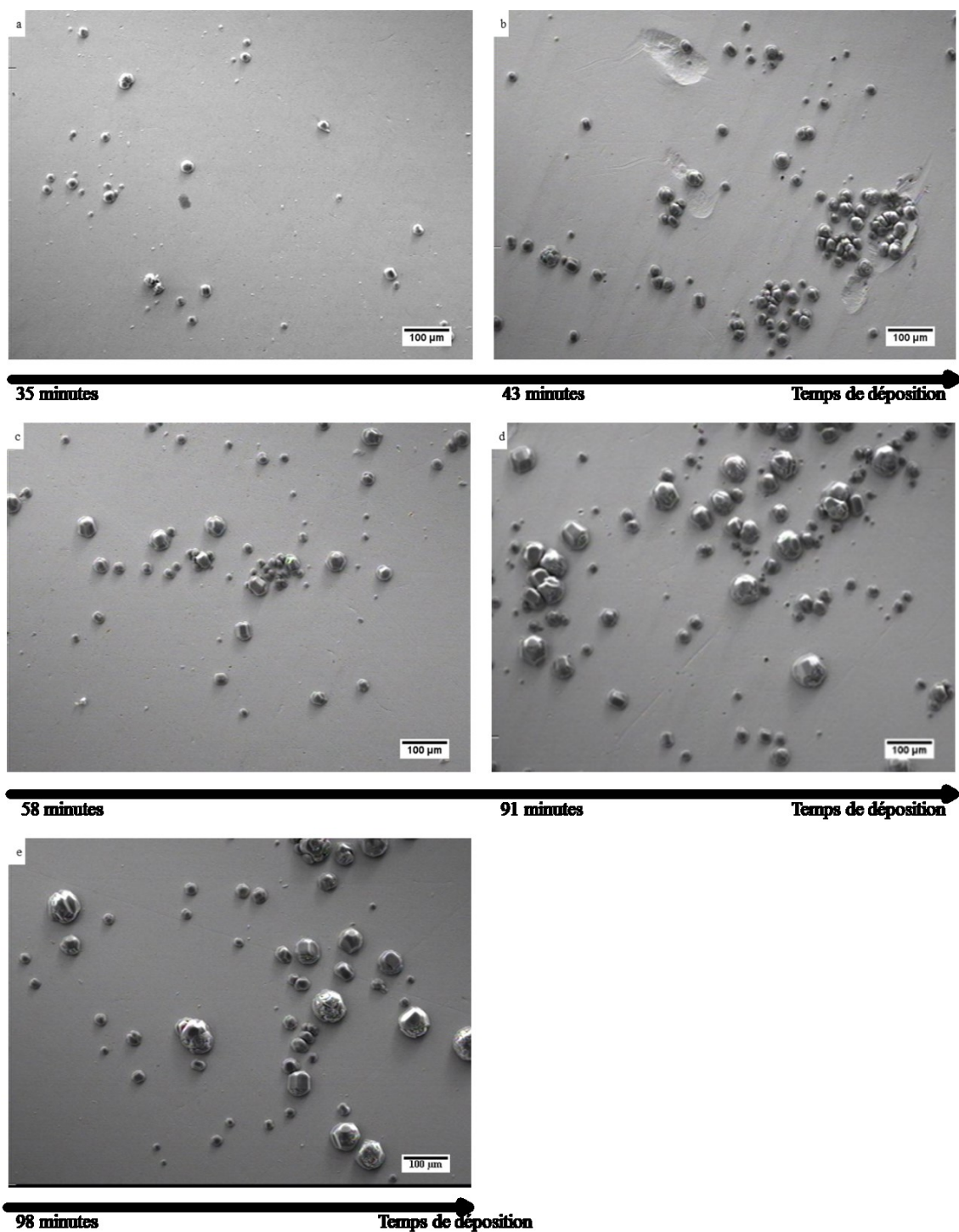


Figure 60 : Évolution de la glace sur l'or.

Après a) 35 minutes, b) 43 minutes, c) 58 minutes, d) 91 minutes et e) 98 minutes de déposition. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

Dans ce cas, à l'inverse du mica, les cristaux se situent sur l'entière surface du substrat, et nucléent à des endroits qui semblent aléatoires. L'évolution de la taille des cristaux et leur croissance ont été étudiées pour différents temps compris entre 20 minutes et 140 minutes de déposition. Contrairement au mica, la nature chimique du substrat permet l'évacuation des charges, où le contraste est clair et relativement équivalent sur toute l'image : la qualité des images permet ainsi l'automatisation du traitement de données sur ImageJ (logiciel libre de traitement et d'analyse de l'image). L'analyse est basée sur les différentes intensités de pixels entre le substrat et les cristaux. Les aspérités sont lissées, le contraste augmenté menant à une image binaire. Bien que les particules soient quasi hémisphériques (à 95%, Figure 60), leur aire projetée ne correspond pas totalement à un cercle. Ainsi, c'est leur périmètre qui est extrait des images, puis son rayon, diamètre et volume sont calculés. Avant de déduire le volume des particules, les hauteurs de celles-ci ont été vérifiées : grâce à l'ombre projetée des cristallites sur le substrat, et connaissant la configuration du porte-échantillon face au détecteur (créant un angle de  $17^\circ$  entre les deux), la hauteur du cristal est déduite (par simple loi de Pythagore et fonction trigonométrique). Pour les cristaux sphériques, hexagonaux et hybrides, le ratio entre rayon et hauteur oscille entre 0,9 et 1,1, indiquant que l'approximation d'un dôme sphérique régulier est justifiée. Dans le cas des colonnes couchées, celui-ci peut atteindre de 1,1 jusqu'à 1,4. Bien que, l'approximation à la géométrie du dôme sphérique ne soit pas appropriée dans ce cas-ci, les colonnes couchées ne représentent que 5% des cristallites. Tous les cristaux sont ainsi approximatés, comme précédemment, tels des demi-sphères régulières. Pour finir, les distributions de taille (Figure 61 a) sont déduites grâce aux valeurs des volumes obtenus et trois séries de cristaux ont été suivies afin d'étudier la vitesse de croissance des cristaux (Figure 61 b).

Comme on peut l'observer sur la Figure 61 a, les distributions de taille évoluent avec le temps, d'une part, à cause de la croissance des premiers cristaux, mais aussi, avec l'apparition périodique de nouveaux germes, qui tendent à élargir considérablement la largeur à mi-hauteur (qui augmente d'un ordre de grandeur entre la distribution à 40 minutes et à 100 et 140 minutes). Le coefficient d'incorporation ainsi calculé (grâce au volume réel face au volume d'une croissance idéale, courbe bleue sur la Figure 61 b) est compris entre  $1 \times 10^{-6} < \alpha_{incorp} < 4 \times 10^{-3}$ . Ici encore, comme précédemment, les courbes de tendance, sont une aide visuelle afin de comparer les pentes expérimentales à la croissance idéale, nous renseignant sur les conditions et cristaux observés.

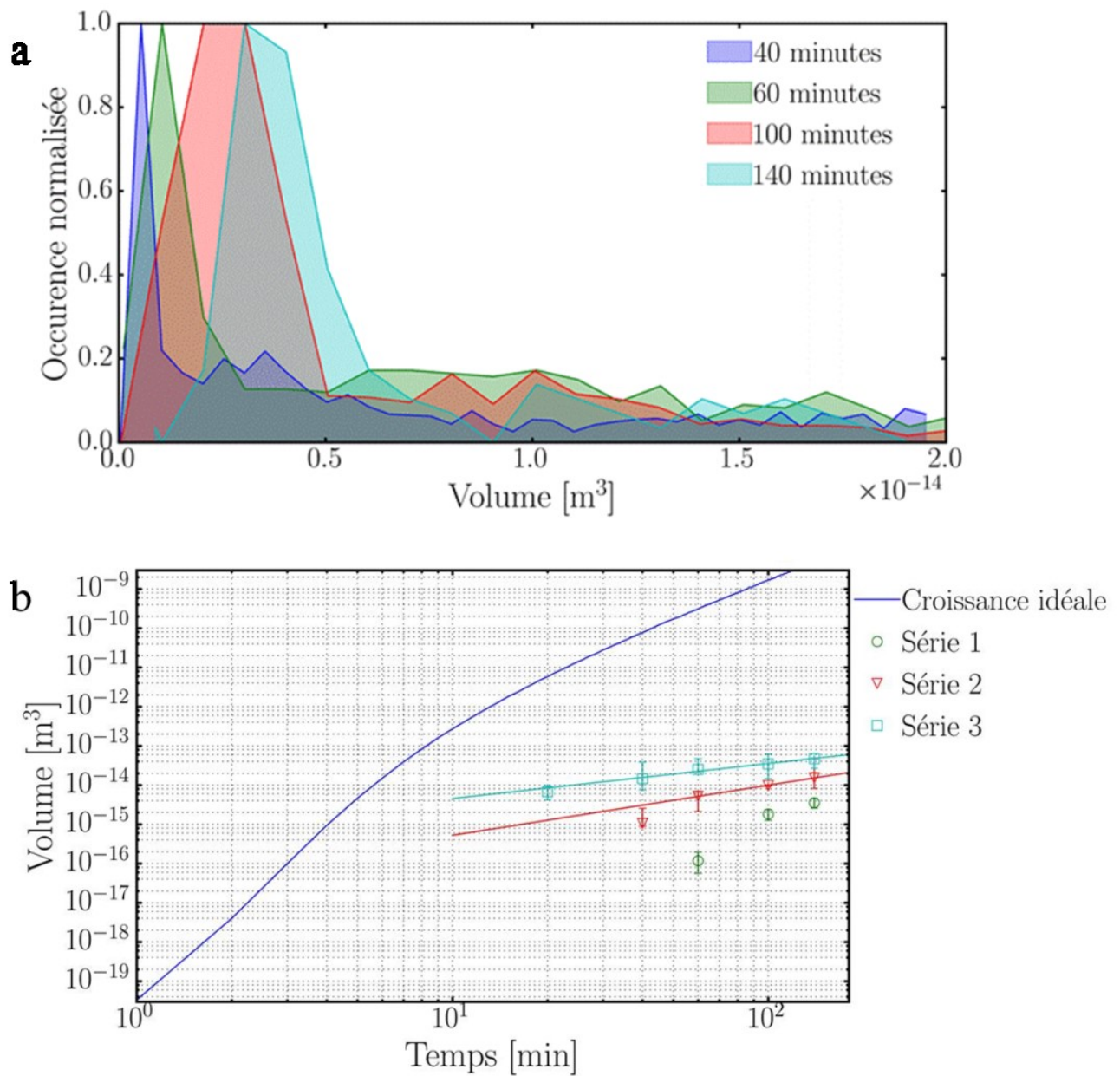


Figure 61 : Distribution et évolution en volume des cristallites de glace sur l'or.

a) Distribution de volume à 40, 60, 100 et 140 minutes de déposition b) Vitesse de croissance de la glace sur l'or à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. Les courbes de tendance, suivant des lois de puissance, sont une aide visuelle afin de comparer les pentes expérimentales à la croissance idéale. Les séries représentent 3 expériences distinctes.

Pour finir, la densité surfacique de cristaux a été analysée puisque les localisations semblent tout à fait aléatoires. D'après la TCN, puisque la fréquence de nucléation est constante à faible recouvrement (comme c'est le cas ici), la densité surfacique augmente de façon linéaire jusqu'à un maximum (avant

de chuter) où le recouvrement de la surface est trop important pour laisser place aux phénomènes de nucléation.

Dans notre cas, la Figure 60 e, après 98 minutes de déposition, expose un substrat encore très faiblement recouvert, et on peut ainsi extraire de la densité surfacique observée, la fréquence de nucléation de la glace sur l'or dans les conditions de déposition (Figure 62). Celle-ci est reliée aux données grâce à  $J_{or} = \frac{N}{At}$ , avec  $N$ , le nombre de cristaux sur l'aire  $A$  durant le temps d'observation  $t$ . La figure ci-dessous présente le suivi de quatre expériences distinctes (dans les mêmes conditions) d'où les larges barres d'erreur. Ici, l'unité de temps est volontairement convertie et représentée en secondes afin d'exprimer la fréquence de nucléation dans les unités couramment utilisées dans la littérature.

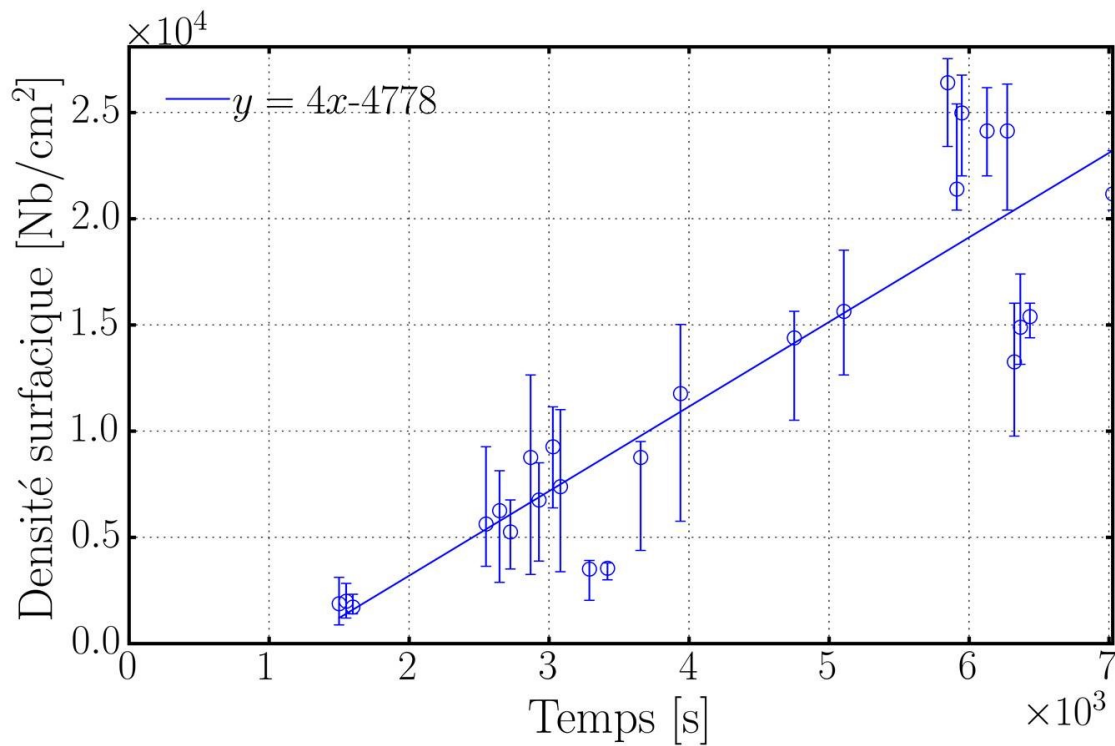


Figure 62 : Évolution de la densité surfacique de cristaux de glace sur l'or par  $\text{cm}^2$ . Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1) \text{ K}$  et  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ , de 4 expériences distinctes, en fonction du temps d'adsorption. Les barres d'erreur proviennent des valeurs minimales et maximales des densités trouvées dans les 4 expériences.

La pente obtenue de la Figure 62 exprime la fréquence de nucléation :  $J_{or} = 4,0 \pm 0,2 \text{ germes.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Il est à remarquer que celle-ci croise l'abscisse à  $\sim 1200\text{s}$  ( $\approx 20$  minutes), évoquant le temps de latence nécessaire une fréquence de nucléation significative.

$\Rightarrow$  *Discussion – Diamètres, vitesses et mécanismes de croissance*

En résumé, les distributions des volumes (et diamètres) des cristaux créent un ensemble continu, dont les largeurs augmentent avec le temps de déposition. Le taux d'incorporation ainsi trouvé varie entre  $1 \times 10^{-6} < \alpha_{incorp} < 4 \times 10^{-3}$ , similaires à ceux trouvés sur le mica.

L'évolution de la distribution des volumes provient de la nucléation à intervalles de temps quasi-constant de nouveaux germes stables en croissance. C'est la condition et le comportement attendu exprimés par la TCN, lors du mécanisme de nucléation homogène (sur une surface plan), présentant un taux de nucléation fixe à faible recouvrement (ici,  $J_{or} = 4,0 \pm 0,2 \text{ germes.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Dans la littérature, les fréquences expérimentales de nucléation sur des minéraux (illite, kaolinite, montmorillonite...) à haute température ( $\approx 245 \text{ K}$ ) et faible surpression (entre 1,05 et 1,3) (27) varient entre 1 et  $10^4 \text{ germes.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Puisque l'eau est non mouillante face à l'or, il est attendu que sa fréquence de nucléation sur le métal soit plus faible que pour les minéraux. Cependant, la sursaturation appliquée dans nos expériences est bien plus importante et devrait largement augmenter la fréquence aux vues de sa dépendance critique avec la sursaturation. Comme vu dans le chapitre II, il est possible d'exprimer le taux de nucléation tel que :  $J_{het} = C_{het} e^{-\frac{f(\theta) \Delta G_{hetero}^*}{kT}}$ , avec  $C_{het}$ , le pré-facteur (dans la littérature, tous utilisent  $10^{25} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , tiré de Fletcher (174)). Dans notre cas, l'équation 2.5, tirée du chapitre II, permet le calcul discret de la variation d'énergie libre critique d'une nucléation et assumant que l'angle de contact  $\theta_{Glacé-Au}$  soit similaire à  $\theta_{H_2Oliq-Au}$ , alors  $1,29 \times 10^{-19} \text{ J} < f(\theta) \Delta G_{hetero}^* < 1,58 \times 10^{-19} \text{ J}$ , d'où  $C_{het-exp} \approx 6.10^{24,5 \pm 2,5} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Le pré-facteur est un coefficient cinétique décrivant le taux d'incorporation des molécules de la phase gazeuse dans le germe : il est donc dépendant du mode de croissance, de la température et de la sursaturation qui, dans notre cas ( $183\text{K} - S = 14$ ), sont bien loin des conditions présentées par Fletcher (174) ( $245\text{K}$  à  $270 \text{ K} - S \leq 1,3$ ). En réalité,  $C_{het}$  compense pour la modulation de  $\Delta G^*$  par l'angle de contact donc, en utilisant  $C_{het-litt} = 10^{25} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (proche de la

valeur pour le plus faible angle de contact de  $70^\circ$ ), on trouve, comme attendu,  $\theta \approx 72^\circ$  signifiant que la valeur de Fletcher est acceptable, même dans nos conditions, et que nos résultats sont cohérents avec les expériences précédemment effectuées dans la littérature. Afin de terminer la discussion, et pour confirmer la justesse de nos données, il est possible d'extraire l'énergie libre d'activation de la diffusion ( $\Delta G_{diff}$ ) à partir de  $J_{het} = L_{het}^* n_{ads}^2 a \vartheta e^{-(\Delta G_{het}^* + \Delta G_{diff})/kT}$ , avec  $L_{het}^*$ , le périmètre du germe critique,  $a$  la longueur des sauts (paramètre de réseau de l'or cristallin  $\approx 4 \times 10^{-10}$  m) et  $\vartheta$  la fréquence des sauts ( $\approx 10^{13} \text{s}^{-1}$ ). Depuis l'intervalle de  $\theta_{H_2O-Or}$  (d'où  $\Delta G_{het-70^\circ \text{ ou } 75^\circ}^*$  et  $L_{het-70^\circ \text{ ou } 75^\circ}^*$ ), les valeurs obtenues pour l'énergie libre d'activation de diffusion varie de  $9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , étant dans la marge de valeurs de diffusion de l'eau sur les métaux :  $3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à  $27 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (172).

Les croissances quant à elles, et taux d'incorporation des cristallites sont très similaires à ceux trouvés lors de l'observation de la glace sur le mica dans les mêmes conditions. Il est ainsi justifié d'imaginer que le mécanisme de croissance (des cristaux sus-jacents et des cristaux sur le mica) soit le même, impliquant la croissance 2D grâce à la forte sursaturation.

Pour finir sur la thématique des recouvrements partiels de l'or, le prochain paragraphe traite des sites préférentiels sur le substrat d'or. En effet, jusqu'ici, nous avons supposé, d'après les localisations des cristaux ainsi que leur taille, que la nucléation était homogène de surface sur l'or. L'étude directe du substrat est faite afin d'infirmer ou affirmer l'hypothèse précédente.

#### 4.2.3.2 Impact du substrat métallique : effets de l'or

Cette partie détaillera dans un premier temps les localisations de nucléation des cristaux.

##### 4.2.3.2.1 Sites préférentiels sur l'or

Afin d'observer l'existence (ou non) de sites préférentiels, des expériences de cycles d'adsorption-désorption ont été réalisées. Au total, 4 expériences de ce types ont été effectuées, seulement une seule sera présentée ici (Figure 63). Trois cycles (d'adsorption-désorption) sont effectués sur le même substrat : les dépôts sont faits à  $(183 \pm 1) \text{ K}$  et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ Torr}$  et s'ensuit l'observation à faible



grossissement (afin de pouvoir observer une large zone et éviter toute altération du substrat) puis la désorption de la glace à  $(260 \pm 2)$  K. Après la troisième désorption, le substrat nu est observé en détails afin d'identifier les sites où ont nucléé les cristaux.

⇒ *Observations – Sites préférentiels et aléatoires*

Ci-dessous, une expérience (comprenant trois cycles d'adsorption-désorption) présente les images des cristaux nucléés après 70 minutes d'exposition du substrat dans les conditions de  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr.

À gauche, la Figure 63 a présente la déposition simple et la Figure 63 b, la superposition des trois cycles de la même expérience. Par clarté, les deux autres images des autres cycles ne sont pas montrées et les cristaux sont représentés par des points de couleur. Les localisations des cristaux ayant nucléés lors du 1<sup>er</sup> cycle sont indiquées, sur la Figure 63 b, par les points jaunes, celles du 2<sup>ème</sup> cycle, par les points blancs et enfin les points bleus représentent les localisations des cristaux du 3<sup>ème</sup> cycle. Les points violets sont les endroits où des cristaux ont nucléés lors des 3 dépositions.

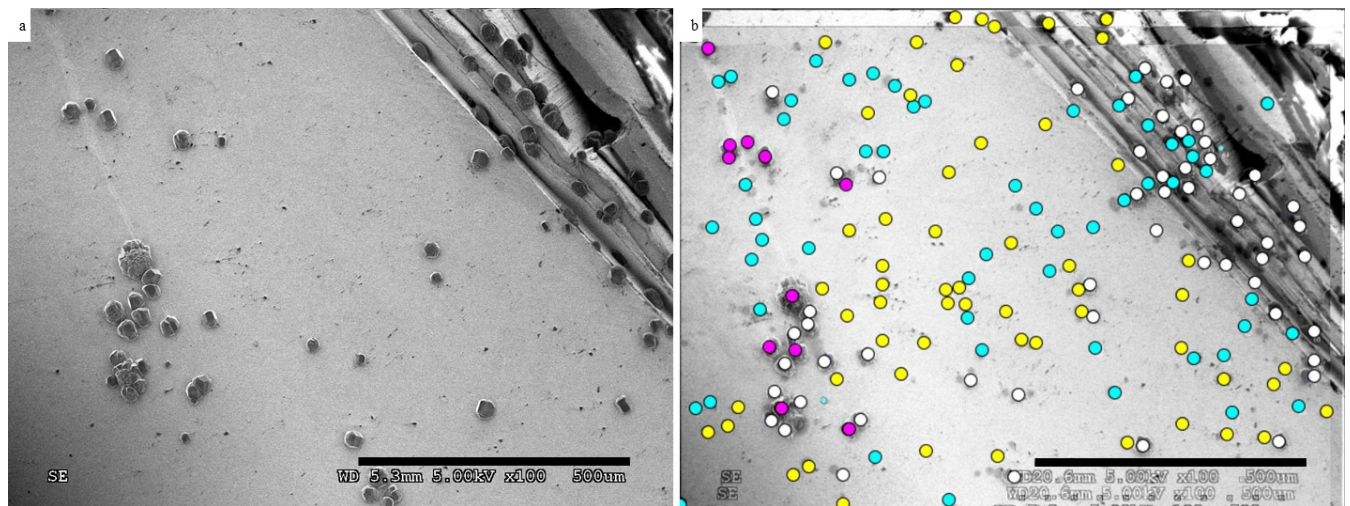


Figure 63 : Cycles de déposition/désorption sur le même substrat d'or. Les dépôts sont faits à  $T = (183 \pm 1)$  K,  $P = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr durant 70 minutes. a) Image MEB du 2<sup>ème</sup> cycle et b) Superposition et localisation des 3 cycles d'adsorption-désorption : points jaunes (1<sup>er</sup> cycle), points blancs (2<sup>ème</sup> cycle), points bleus (3<sup>ème</sup> cycle) et points violets (localisations de nucléation systématique). Les barres d'échelle représentent 500  $\mu$ m.

L'observation intéressante est la faible abondance des points violets, autrement dit la disparité des localisations de nucléation. Les dispositions des cristaux sont aléatoires à chaque déposition (et la densité apparaît similaire), phénomène propre au mécanisme de nucléation homogène. Afin d'observer les particules (ou leur absence) initiant la nucléation, le substrat nu a été observé après désorption.

⇒ *Observations – Sites préférentiels et aléatoires : substrat nu*

Quatre expériences identiques ont été réalisées afin de visualiser les impuretés initiatrices de nucléation. Ici, une seule fait l'exemple : après 75 minutes de déposition à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr (Figure 64 a), la glace est sublimée et le substrat nu est observé. Ci-dessous, les images présentent le substrat recouvert après 75 minutes (Figure 64 a) de déposition puis 8 et 14 minutes de désorption (respectivement Figure 64 b et c).

Les premiers cristaux sont annotés d'un point rouge afin de visualiser l'existence (ou non) d'une impureté nucléante. Au total, 14 cristaux ont été marqués mais le raisonnement est de même pour les autres cristallites. C'est la comparaison des trois Figure 64 a, b et c, qui met en évidence la localisation des cristallites/impuretés. En comparant les Figure 64 b et c (ainsi que les grossissements Figure 64 g et h), la première remarque est l'inefficacité des grandes impuretés ( $> 5 \mu\text{m}$ ) à induire la nucléation. Bien qu'elles se retrouvent recouvertes, soit pour avoir initié tardivement la nucléation, soit après avoir été ensevelie par la croissance de cristaux adjacents (Figure 64 d et g : creux concave, sous le numéro 14 ; Figure 64 e et i : convexe rectiligne, sous le numéro 2). Les impuretés nucléantes (Figure 64 e, h et i, sous les numéros 2, 3 et 12) sont, quant à elles, de taille micronique, entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ , en forme de dômes sphériques. Finalement, il est tout à fait probable que d'autres impuretés sous-microniques, voire chimiques, soient à la racine des cristaux sur l'or mais indiscernables au MEB (Figure 64 a : Cristaux 4, 6, 8, 9, 10...).

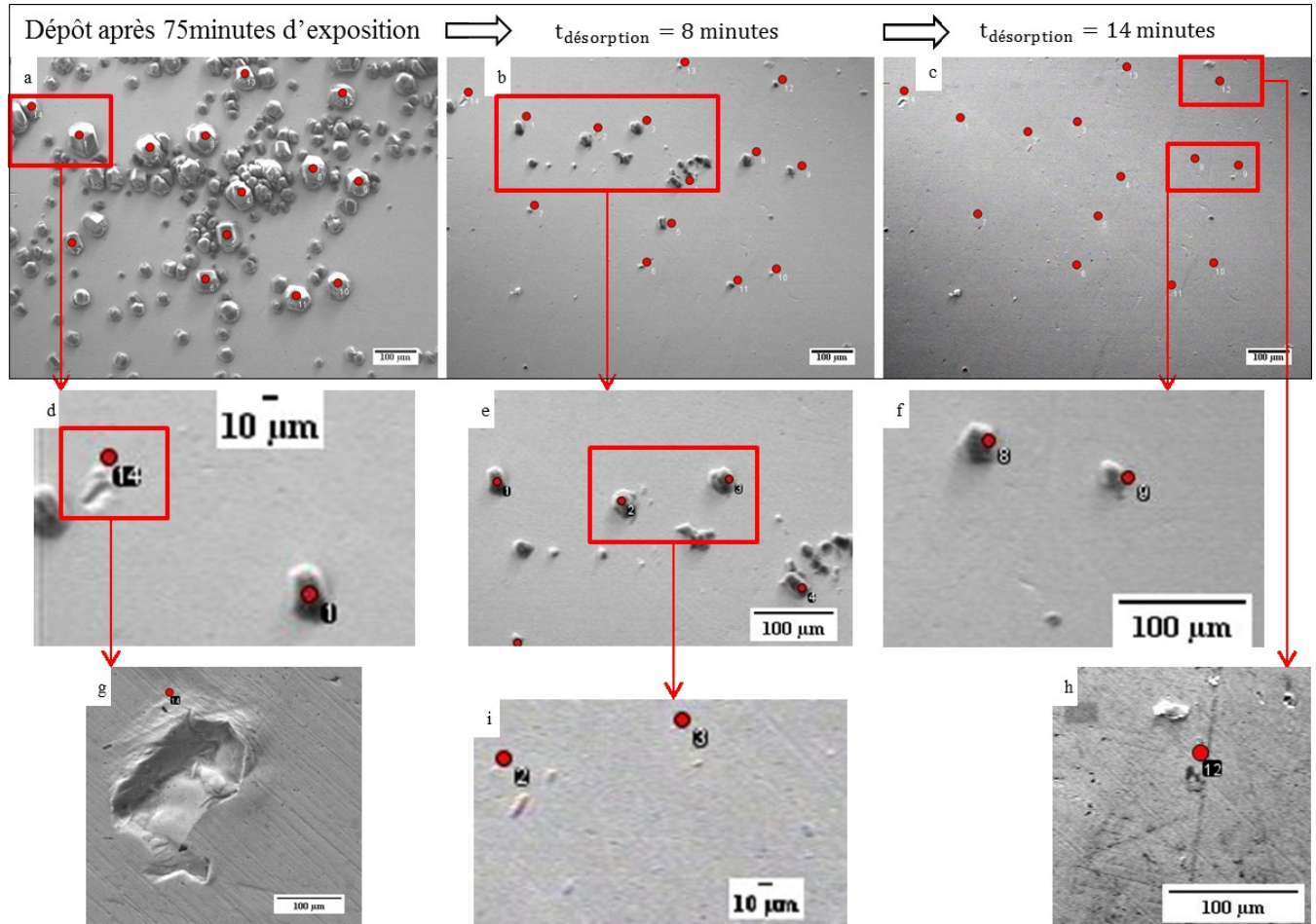


Figure 64 : Localisation des impuretés initiatrices de la nucléation de glace sur l'or. Les images présentent la déposition de glace sur l'or à  $(183 \pm 1)$  K et  $(1,0 \pm 0,1 \times 10^{-3})$  Torr, a) après 75 minutes, b) après 8 minutes de désorption, c) après 14 minutes de désorption. Les points rouges représentent la localisation des plus gros cristaux (les premiers ayant nucléés). d) e) et f) grossissements de b) après 8 minutes désorption, afin de visualiser les impuretés et le point de nucléation. g) et h) sont les grossissements de c) après 14 minutes désorption. Les barres d'échelle sur les images a, b, c e, f, g, et h représentent  $100\mu\text{m}$ , alors qu'elles représentent  $10\mu\text{m}$  sur les images d et i.

#### ⇒ Discussion – Sites préférentiels sur l'or

En résumé, les localisations de nucléation sont aléatoires à chaque déposition, exceptée pour certains sites particuliers. Ces défauts ont ainsi été observés et ceux de diamètre plus élevé que  $5\mu\text{m}$  environ, semblent inefficaces face à la nucléation préférentielle et ont tendance à être englobées par des cristaux en croissance. Les défauts microniques ( $1$  à  $3\mu\text{m}$ ) se sont révélés être à l'origine de plusieurs cristallites et arborent une morphologie convexe systématiquement. Malheureusement, la microscopie ne nous

permet pas de déterminer la nature chimique de ces particules, mais il est possible d'émettre l'hypothèse qu'elles soient majoritairement carbonées d'après le spectre XPS présenté par la Figure 44 a et EDS, présenté dans l'Annexe 2. L'efficacité à la nucléation hétérogène due à la taille des particules sur-microniques (prises entre 1 $\mu$ m et 20 $\mu$ m) est confirmée par les données extraites de la littérature, reportant des sursaturations nécessaires bien plus faibles pour celles-ci (à composition équivalente) (54). Evidemment, l'efficacité des particules dépend aussi de leur chimie, morphologie, arrangement cristallin... ce qui influe sur le diamètre nécessaire pour être effectif à la nucléation. Il est à noter que, dans la nature, les impuretés carbonées (suies, carbone organique et inorganique) sont assez fréquentes et nombreux sont ceux ayant prouvé la facilité à la nucléation de glace de ces composés. En particulier, il est intéressant de citer les travaux de Knopf (175) et Wang (61) qui ont observé les cristallites de glace par SEM et identifié leurs IN (par spectroscopie STXM/NEXAFS) qui se sont avérés être des particules majoritairement carbonées (plus particulièrement, de carbone organique). Il semble évident qu'il soit impossible d'éliminer les impuretés déposées sur une surface (quelles soient déposées préalablement, ou durant le temps d'exposition), d'où l'observation systématique (qu'importe le système) de phénomènes de nucléation hétérogène. Cependant, la nucléation localisée aléatoirement, de nombreuses cristallites sans détection d'IN, la distribution de taille continue ainsi que l'accroissement linéaire de la densité surfacique, appuient que la nucléation homogène de surface soit le mécanisme majoritaire sur une surface d'or menant à la nucléation de glace.

Cela conclut quant aux observations faites sur les dépôts partiels de glace. Afin de clôturer ce chapitre, le paragraphe suivant résume les attentes sur les caractéristiques morphologiques des dépôts, d'après les données recensées dans la littérature et les concepts théoriques. S'ensuivent les résumés des dépôts sur la muscovite et sur l'or ainsi qu'une rapide discussion comparant les conséquences du choix des substrats.

#### **4.2.4 Conclusions et discussions sur les dépôts de glace sur l'or et le mica**

Ci-dessous, le Tableau 5 ci-dessous rappelle les attentes sur l'aspect morphologique, d'orientation ainsi que l'influence des cristallites de glace sur les substrats et résume les observations.

Tableau 5: Attentes et résultats des morphologies et localisations des premiers cristaux de glace. Les attentes sont inscrites dans la 1<sup>ière</sup> ligne horizontale, les résultats, dans la 2<sup>ème</sup> ligne horizontale, en gros et gras).

	MUSCOVITE MICA	OR
<b>Mouillage</b>	20° à 25°	70° à 75°
	<b>~ 60° à 90°</b>	<b>~ 90°</b>
<b>Plan cristallin initiant la nucléation</b>	Mica{001} (157) Mica{100} et Mica{010} (66,158,159)	-
	<b>Mica {001}</b>	-
<b>Orientation interfaciale de la glace</b>	Mica {001} – Glace {0001} (160) K-feldspar{100} – Glace {10 $\bar{1}$ 0} (66) Kaolinite{001} – Glace{0001} (161) Kaolinite{001} – Glace{10 $\bar{1}$ 0} (162) AgI – Glace{0001} (163)	Cu – Glace {10 $\bar{1}$ 0} (64) H <sub>2</sub> O <sub>liq</sub> – Glace{11 $\bar{2}$ 0} (117)
	<b>Mica {001} – Glace {10<math>\bar{1}</math>0}</b> <b>Mica {001} – Glace {11<math>\bar{2}</math>0}</b> <b>Mica {001} – Glace (sphères facettées)</b>	<b>Au – Glace {0001}</b> <b>Au – Glace {11<math>\bar{2}</math>0}</b> <b>Au – Glace (sphères facettées)</b>
<b>Morphologie (ratio d'aspect)</b>	Colonnes debout (dues à l'épitaixie) (160)	Colonnes couchées (64)
	<b>60% colonnes (~1 à 1,4)</b> <b>40% sphériques facettés</b>	<b>5% colonnes (~1,4)</b> <b>95% sphériques facettés</b>
<b>Sites préférentiels pour la nucléation</b>	Impuretés ioniques (K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ) Liaisons OH (164) Défauts (aspérités et anfractuosités)	Défauts (aspérités et anfractuosités)
	<b>Impuretés déposées, aspérités convexes (mica principalement)</b>	<b>Impuretés déposées convexes (poussières carbonées)</b>

⇒ *Abrégé des conclusions tirées des observations des dépôts sur la muscovite*

En résumé, la glace sur le mica nucléée tout d'abord sur des sites préférentiels (Vague1) grâce à des processus de nucléation hétérogène, sur des particules convexes (défauts et impuretés dont le diamètre (ou longueur) est inférieur à 20 µm), comme le montre l'observation du substrat nu après désorption. Cependant, bien que la rugosité semble être le facteur déterminant quant au pouvoir nucléant de la

surface, la nature chimique de celle-ci (ne pouvant être investiguée au MEB) n'est pas écartée, autrement tous les substrats rugueux présenteraient le même pouvoir nucléant. C'est d'ailleurs probablement une combinaison de facteurs, entre autres entre l'affinité chimique et l'effet de courbure qui donne au mica sa capacité de nucléation. Ces cristaux issus de la Vague1 se présentent sous forme de colonnes couchées, ou de demi-sphères facettées, dont l'orientation suggère que l'interface Mica-Glace est telle que  $\text{Mica}\{001\} - \text{Glace} \{11\bar{2}0\}/\{10\bar{1}0\}$ . Bien que la sursaturation soit très élevée (soutenant un mécanisme de croissance 2D), la croissance des cristallites est lente ( $\alpha_{incorp}$  variant de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$ ), et bien que la diffusion surfacique soit importante et visible (effet Bergeron), l'apport et l'incorporation du matériel se fait principalement de la phase gaz. Pour finir, le recouvrement des surfaces planes se fait de manière subséquente, soit, lors de l'apparition de la Vague2. La distribution de taille des cristaux ainsi que leur répartition régulière (densité surfacique  $\approx 2,5 \times 10^6$  cristaux/cm<sup>2</sup>) sur le substrat vont à l'encontre des mécanismes présentés par la TCN. Ainsi, l'hypothèse proposée suppose un processus de démoillage spinodal, cohérent avec les observations. Cela n'influent évidemment en rien sur les morphologies qui restent similaires à celles de la Vague1, ni aux vitesses de croissance et taux d'incorporation qui sont propres à la glace et aux conditions appliquées. Une dernière note à ce propos : alors que l'on aurait pu s'attendre à voir une sélectivité de nucléation de la glace sur un plan cristallin précis du mica, induisant une orientation d'interface Mica-Glace systématique (comme le remarque Kiselev (66) sur le K-feldspar), ici le substrat joue un tout autre rôle. Ses affinités chimiques avec l'eau mènent celle-ci à créer un film non sélectif du plan cristallin exhibé (les marches par exemple n'ont aucun effet sur la distribution de localisation de la Vague2) d'où des cristaux tapissant équitablement la surface.

*⇒ Abrégé des conclusions tirées des observations des dépôts sur l'or*

Pour résumer les observations, en termes de nucléation, il a été possible de conclure que, le mécanisme de création des germes majoritaire est celui de la nucléation homogène de surface. En effet, les cristallites exhibent de nombreuses caractéristiques énoncées par la TCN-homogène (nucléation de cristallites sans détection d'IN, distribution de taille continue et accroissement linéaire de la densité surfacique en fonction du temps). L'accroissement de la largeur des distributions découle d'une fréquence constante de nucléation, mesurée à  $J_{or} = 4,0 \pm 0,2$  germes.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> à  $T = (183 \pm 1)$  K et  $P =$

$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$  Torr. Grâce à cela, il a été possible d'extraire des valeurs de pré-facteurs variant entre  $C_{het-exp} \approx 5.10^{25 \pm 3} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  (dans nos conditions), ainsi que l'énergie libre d'activation de diffusion de l'eau sur l'or ( $9\text{kJ.mol}^{-1} < \Delta E_{diff} < 27\text{kJ.mol}^{-1}$ ). Les morphologies exhibées par la glace sont des hybrides sphériques facettées/colonnes debout et demi-colonnes couchées. La croissance latérale de l'interface, plus rapide que celle du volume, crée ainsi un piédestal (étant l'extension du cristal) hexagonal ou pseudo-octogonal, dès que la particule atteint un diamètre de  $15 \pm 6 \mu\text{m}$ , créant ce qui semblent être des interface Au-Glace  $\{0001\}/\{10\bar{1}0\}$ . De même que précédemment, les vitesses de croissance (à cause des taux d'incorporations faibles,  $1 \times 10^{-6} < \alpha_{incorp} < 4 \times 10^{-3}$ ) propres à la glace et aux conditions appliquées sont très faibles.

*⇒ Conséquences du choix du substrat sur la formation de glace*

En premier lieu, il est à noter que les phénomènes de croissances (les vitesses, d'où les taux d'incorporation) sont de même ordre de grandeur sur l'or et le mica, signifiant que les conditions de déposition (pression et température) dominent les mécanismes d'incorporation.

Dans nos conditions de pression et de température, les substrats influent directement sur deux critères principaux : les mécanismes liés aux processus de nucléation et sur la gestion des flux surfaciques. Dans les deux cas, la nucléation peut s'avérer en partie de type hétérogène classique, où la présence d'impuretés facilite la nucléation (Vague1 sur le mica et quelques cristaux crûs sur des IN sur l'or) et où son occurrence dépend donc de la concentration d'impuretés et de défauts sur les surfaces. Cependant, les processus principaux de nucléation sont drastiquement différents entre les deux systèmes. Sur le substrat minéral, les interactions attractives avec l'eau adsorbée en surface permettent l'élaboration d'un film, menant à la création de germes alors que sur le substrat métallique, l'eau préfère interagir avec elle-même, menant à une nucléation de type hétérogène de surface. Les densités surfaciques, fixées sur la muscovite et croissante sur l'or, mènent donc à des environnements glacés bien distincts. C'est de même, à cause des corrugations de potentiels que des morphologies distinctes aux interfaces se créent, révélées par l'existence (ou l'absence) de piédestal.

⇒ *Discussion sur les résultats obtenus face à la littérature et aux attentes*

Etant donné le manque de littérature préalable pour ce type d'expérience (observation par microscopie des cristaux de glace sur différents substrats dans ces conditions), les attentes se sont avérées être un amalgame de déductions et suppositions tirées de notre compréhension théorique des phénomènes, mais aussi des observations tirées de la littérature (épitaxie, analyses spectroscopiques, simulation...). Ainsi, nombreuses sont les surprises liées aux processus de nucléation et d'orientation des cristaux, principalement sur le mica. En effet, le mica, souvent estimé comme étant un bon agent nucléant (bien que cela soit discuté (176,177)), n'a jamais été observé macroscopiquement après déposition de glace. Ainsi, l'existence de deux vagues de nucléation, et particulièrement de la Vague2, son mécanisme associé ou encore les orientations à l'interface présentées par les cristaux de glace, ne font pas partis des connaissances publiées ou connues. Alors qu'il était attendu, dû à l'épitaxie, que la face basale du mica induise la face basale de la glace, les interfaces exhibent des plans prismatique et  $\{11\bar{2}0\}$ , face cinétiquement favorisées lors de la nucléation de la glace (117). Il est, d'autant plus intéressant, d'observer l'inefficacité des faces hydroxylées qui étaient (théoriquement) supposées améliorer l'établissement de liaisons hydrogènes et donc, de glace. Ainsi, dans ce cas (au début de la déposition), la nucléation de la première vague ne semble pas être affectée par un quelconque rôle 'électronique' ou 'géométrique' de la part de la surface. Bien que la nucléation hétérogène dues aux aspérités (nucléation de la Vague1) soit ordinaire, attendue, et consistante avec les attentes théoriques et bibliographiques, son importance, en revanche, est tout à fait surprenante, d'autant plus face à la difficulté du système à nucléer la glace sur la surface lisse (Vague2). Dans la nature (ainsi que dans les expériences précédentes décrites dans la littérature), les conditions de déposition se situent généralement à des températures plus chaudes et des pressions (absolues) plus élevées, d'où des cinétiques de nucléation (et croissance) bien plus importantes. Wang (61) par exemple, présente la nucléation de plus d'une dizaine de cristaux de glace sur une particule de kaolinite : à environ 205 K et 124% RH<sub>ice</sub>, seulement 15 secondes de déposition sont suffisantes pour recouvrir la moitié de la surface d'une particule de 10µm de diamètre. À partir de ce type d'observation tirées de la littérature et théoriques, des morphologies des particules utilisées et naturelles (extrêmement rugueuses), et des observations de cette thèse, il est possible de supposer que la Vague1 soit la seule observée par les précédentes expériences publiées et soit principalement induite par la morphologie du substrat. Les cinétiques de nucléation et croissance étant



si rapides, les fines particules minérales se retrouvent recouvertes de glace en quelques dizaines de secondes signifiant l'importance des aspérités, de loin sous-estimée face au critère de composition chimique des particules (115,175,176,178) puisque difficilement quantifiable, néanmoins déterminant ! Cela, de plus, explique l'absence d'observations préalables de la Vague2 dans littérature. À ma connaissance, le phénomène de démouillage spinodal de films d'eau est uniquement présenté dans la littérature par Murata (179), sur des surfaces basales de glace, dans des conditions proches de la température de fusion. Ainsi, l'existence d'un tel mécanisme (pas en tant que tel, mais associé au complexe mica-eau/glace), mais surtout d'un tel 'état' de l'eau à 183 K,  $S = 14$  n'était en aucun cas envisagé. Non seulement l'épitaxie, mais les affinités chimiques entre le substrat et l'eau, permettent la création d'une phase visqueuse métastable encore non répertoriée, en plein milieu du fameux 'no-man's land'. La caractérisation et l'étendue de stabilité de cette phase métastable constituent deux nouveaux sujets de recherche, ainsi que la nature des substrats susceptibles d'influer sur les 1<sup>ières</sup> couches. Fait intéressant, alors que l'on s'imagine que l'épitaxie et la nature chimique de la surface est à l'origine de ce phénomène, où l'organisation des 1<sup>ières</sup> couches (similaire au liquide surfondu par exemple) se fait selon un arrangement basal, permettant ainsi la nucléation de cristaux d'interface basale, l'orientation interfaciale observée est identique à celle de la Vague1. Il est ainsi intéressant de se poser la question si la création d'une monocouche sur le substrat (ou du 'démouillage incomplet') doit se créer, dans les deux vagues, sur laquelle nucléée la glace (phénomène énoncé par Song (180) ou Ou (181) entre autres), même dans nos conditions. Pour finir, la nucléation sur le mica, dans les conditions présentées semblent fortement inhibées. Le mica dans ces conditions est un mauvais nucléateur puisque il est nécessaire d'exposer le substrat durant au minimum 70 minutes, à une très forte sursaturation, avant d'observer des cristaux, si la surface est plane.

Sur l'or, bien qu'aucune observation microscopique de cristaux de glace n'ait été effectuée dans ces conditions, les résultats observés et mécanismes proposés ne sortent pas de l'ordinaire. Les interfaces exhibent les plans basal et  $\{11\bar{2}0\}$ , autrement dit énergiquement et cinétiquement favorisés, et les faibles interactions entre l'eau et le substrat, ne semblent pas mener à des motifs structuraux particuliers (182) à cette échelle d'observation. Le développement cependant d'un piédestal dû à l'incorporation du flux surfacique était inattendu, et la caractérisation plus fine de celui-ci, en particulier de sa stabilité thermodynamique serait une piste intéressante à développer.

Après l'observation des processus de surface et d'interfaces entre les substrats et la glace, nous allons nous intéresser aux surfaces de glace pures. Ainsi, après recouvrement total du substrat, un nouveau substrat de glace est créé, pouvant être le support de nombreuses réactions chimiques. La suite de ce chapitre est de mieux saisir les processus de croissance menant aux morphologies de surface des films de glace.

### 4.3 Les films épais

Jusqu'à présent, n'a été présentée qu'une partie des phénomènes de déposition des films cryogéniques, se concentrant principalement sur les premières étapes de nucléation, influencées par les mécanismes de mouillage, de diffusion, les conditions de sursaturation et influençant les morphologies des cristallites. Le reste du travail présenté ci-dessous va statuer sur les étapes et mécanismes de croissance des films épais, de la phase cristalline à amorphe. Ici, le but est de comprendre les processus mécanistiques liés à la croissance et la morphologie des films d'épaisseur micrométrique utilisés pour étudier leur caractéristiques physiques, influençant la chimie hétérogène lorsqu'ils sont utilisés pour modéliser les phénomènes atmosphériques (86,183,184).

Le but de ce chapitre est de pouvoir exprimer les caractéristiques physiques des films de glace (diamètres  $S$ , densité en nombre des grains  $N_S$  et surface spécifique  $SS$  suivant leur épaisseur  $d$ ) en fonction des paramètres ajustables par l'expérimentateur (pression, température et substrat). En réalité, tous ces phénomènes de croissance sont dus aux compétitions, à l'échelle nanoscopique, entre vitesse de diffusion des molécules (activée thermiquement) face à la vitesse d'enfouissement (dépendante de la sursaturation). Pour cela, nous avons donc effectué une série d'expériences faisant varier indépendamment ces deux paramètres : à température fixée (de 100 K à 180 K), trois pressions de déposition sont testées ( $5 \times 10^{-5}$  Torr à  $5 \times 10^{-3}$  Torr) afin d'obtenir des films d'épaisseur allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 2,7 mm. La Figure 64 ci-dessous résume les conditions de déposition ayant été investiguées.

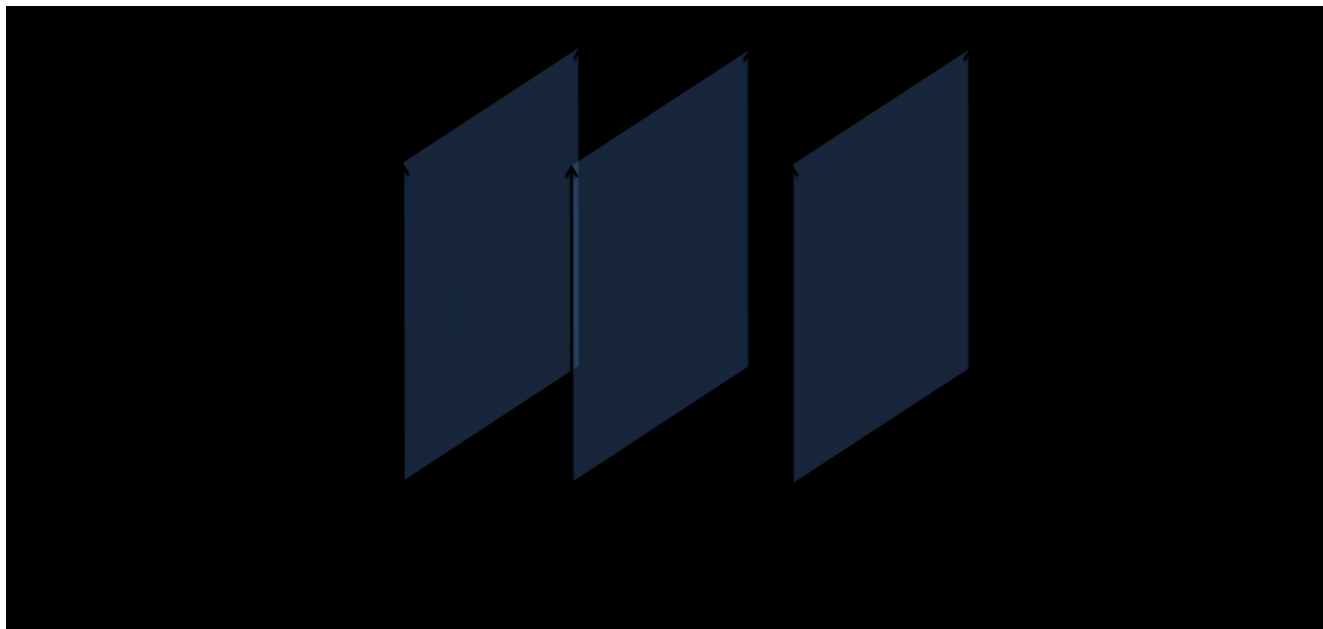


Figure 65 : Vue globale des conditions de déposition investiguées.  
Les dépositions se font entre  $100\text{ K} < T < 180\text{ K}$ ,  $5 \times 10^{-5}\text{ Torr} < P < 5 \times 10^{-3}\text{ Torr}$  et  $0,1\text{ }\mu\text{m} < d < 2,7\text{ mm}$ .

Au total, afin de s'assurer de la véracité et reproductibilité des phénomènes, chaque déposition à une température et une pression a été effectuée au minimum 4 fois, pouvant aller jusqu'à une dizaine de répétitions pour les dépôts amorphes, plus complexes à observer à cause des effets de charge induits par la rétention d'électrons au sein des matrices poreuses.

#### 4.3.1 Attentes générales de la morphologie des films épais

Le Tableau 6 ci-dessous résume les attentes des morphologies et *SS* des films de glace en fonction du ratio entre la température de substrat et la température de fusion de la glace ( $T_s/T_f$ ) d'après les données tirées de la littérature (voir Chapitre 1).

Trois morphologies sont attendues : les cônes poreux et rugueux à faible température, une morphologie mixte et les grains hexagonaux au-delà de la température de cristallisation. Aux vues des *SS* qui diminuent avec les températures croissantes, il est attendu des grains qu'ils exhibent une taille plus grande aux températures élevées. Comme il a été statué plus tôt (Chapitre 2, MSZ), l'organisation des morphologies est due à la compétition entre taux de diffusion et taux d'enfouissement. À température

fixe (autrement dit à un taux de diffusion fixée), plus la pression augmente (ainsi que le taux d'enfouissement), moins l'ordre morphologique est grand et les grains nombreux (les molécules, n'ayant pas le temps de diffuser, n'alimentent qu'une très faible zone autour de leur point d'impact, créant des grains plus nombreux et plus petits).

Tableau 6 : Attentes des morphologies pour les films épais.

Température	Ratio $T_S/T_F$	SS ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	Morphologie observée dans la littérature	Mécanismes de croissance
<b>100 K – 136 K</b> <b>Amorphe</b>	0,37 - 0,48	$2 \times 10^5$ à $4 \times 10^6$	Cônes Film nanoporeux (67,68)	Zone1 et ZoneM
<b>136 K - 180 K</b> <b>Cristallin</b>	0,51 - 0,66	$1 \times 10^4$ à $2 \times 10^5$	Grains hexagonaux (5,78)	ZoneM et Zone2

Pour finir, si les mécanismes de croissance présentés par la MSZ sont effectifs pour la glace (Zone1 et 2 attendues), les grains croissent avec l'épaisseur, d'où une diminution de la densité en nombre des grains, ainsi que de la SS du film. Le Tableau 7 ci-dessous résume les tendances espérées d'après des concepts théoriques et les données de la littérature.

Tableau 7 : Tendances espérées lors de l'évolution de  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  en fonction de T, P et  $d$ .

$T_{\text{fixe}}$	$P_{\text{fixe}}$	$d \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$
$T_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$P \uparrow$	$S \downarrow, N_S \uparrow, SSA \uparrow$
$P_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$T \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$

Avant d'entamer le détail des observations, ci-dessous un résumé des conditions de déposition pour les expériences de la section suivante. Les épaisseurs des dépôts sont calculées grâce à la théorie cinétique des gaz (équation 2.1). Comme il a été vu dans le Chapitre 2, certains considèrent que le coefficient d'incorporation peut être fixé comme unitaire sous 190 K (bien que les calculs théorique exhibent une plage beaucoup plus large jusque 170 K pour nos pressions de déposition, voir Figure 41). Kong (127) a résumé plusieurs études, s'accordant sur la valeur unitaire sous 170 K : ainsi nous estimons que toutes les molécules incidentes sont incorporées au film pour les températures de déposition entre 100 K et 160 K. En ce qui concerne les dépôts à 180 K, c'est par facilité de notation et de comparaison qu'ils

seront annotés de façon identique. Cependant, dans ce cas, les épaisseurs seront significativement inférieures à celles calculées et seront indicatives de la quantité de molécules interceptée par la surface. Ici, il est important de pointer que ces épaisseurs reflètent en réalité des expositions du substrat au flux incident, exprimées en mètres, car le MEB ne permet pas d'observer l'épaisseur effective. Ainsi, le Tableau 8 (nombre de monocouches et épaisseurs) a pu être calculé grâce à la théorie cinétique des gaz en fixant la pression appliquée (Annexe 1). À titre indicatif, les expositions sont aussi reportées en monocouches (MC), unité largement utilisée lors des dépôts de films en laboratoire (Tableau 8).

Tableau 8 : Conditions de déposition des films épais.

<b>P (Torr)</b>		<b>5,0x10<sup>-5</sup></b>	
<b>Temps pour déposer 1 monocouche (MC) (s)</b>		<b>3,9. 10<sup>-2</sup></b>	
<b>Temps de déposition (sec)</b>		<b>Nombre de MC</b>	<b>Épaisseur e (m)</b>
	<b>1,9. 10<sup>1</sup></b>	4,9. 10 <sup>2</sup>	1,4. 10 <sup>-7</sup>
	<b>3,8. 10<sup>1</sup></b>	9,8. 10 <sup>2</sup>	2,7. 10 <sup>-7</sup>
	<b>1,9. 10<sup>2</sup></b>	4,9. 10 <sup>3</sup>	1,4. 10 <sup>-6</sup>
	<b>3,8. 10<sup>2</sup></b>	9,8. 10 <sup>3</sup>	2,7. 10 <sup>-6</sup>
	<b>1,9. 10<sup>3</sup></b>	4,9. 10 <sup>4</sup>	1,4. 10 <sup>-5</sup>
	<b>3,8. 10<sup>3</sup></b>	9,8. 10 <sup>4</sup>	2,7. 10 <sup>-5</sup>
<b>P (Torr)</b>		<b>5,0. 10<sup>-4</sup></b>	
<b>Temps pour déposer 1 monocouche (MC) (s)</b>		<b>3,9. 10<sup>-3</sup></b>	
<b>Temps de déposition (sec)</b>		<b>Nombre de MC</b>	<b>Épaisseur e (m)</b>
	<b>1,9. 10<sup>1</sup></b>	4,9. 10 <sup>3</sup>	1,4. 10 <sup>-6</sup>
	<b>3,8. 10<sup>1</sup></b>	9,8. 10 <sup>3</sup>	2,7. 10 <sup>-6</sup>
	<b>1,9. 10<sup>2</sup></b>	4,9. 10 <sup>4</sup>	1,4. 10 <sup>-5</sup>
	<b>3,8. 10<sup>2</sup></b>	9,8. 10 <sup>4</sup>	2,7. 10 <sup>-5</sup>
	<b>1,9. 10<sup>3</sup></b>	4,9. 10 <sup>5</sup>	1,4. 10 <sup>-4</sup>
	<b>3,8. 10<sup>3</sup></b>	9,8. 10 <sup>5</sup>	2,7. 10 <sup>-4</sup>
<b>P (Torr)</b>		<b>5,0x10<sup>-3</sup></b>	
<b>Temps pour déposer 1 monocouche (MC) (s)</b>		<b>3,9. 10<sup>-4</sup></b>	
<b>Temps de déposition (sec)</b>		<b>Nombre de MC</b>	<b>Épaisseur e (m)</b>
	<b>1,9. 10<sup>1</sup></b>	4,9. 10 <sup>4</sup>	1,4. 10 <sup>-5</sup>
	<b>3,8. 10<sup>1</sup></b>	9,8. 10 <sup>4</sup>	2,7. 10 <sup>-5</sup>
	<b>1,9. 10<sup>2</sup></b>	4,9. 10 <sup>5</sup>	1,4. 10 <sup>-4</sup>
	<b>3,8. 10<sup>2</sup></b>	9,8. 10 <sup>5</sup>	2,7. 10 <sup>-4</sup>
	<b>1,9. 10<sup>3</sup></b>	4,9. 10 <sup>6</sup>	1,4. 10 <sup>-3</sup>
	<b>3,8. 10<sup>3</sup></b>	9,8. 10 <sup>6</sup>	2,7. 10 <sup>-3</sup>
	<b>5,7. 10<sup>3</sup></b>	1,5. 10 <sup>7</sup>	4,1. 10 <sup>-3</sup>

Les propagations d'erreurs sont annotées dans les résultats : elles sont estimées à 1s sur le temps et 10% de la valeur de la pression (se répercutant sur l'épaisseur).

En premier lieu, afin de compléter l'étude des phénomènes de nucléation présentés précédemment, un aperçu de la morphologie des films sur les deux substrats (en fonction de la température décroissante) sera montré afin d'exprimer leur influence sur les propriétés des films épais. Seront ensuite présentés respectivement, les films cristallins (180 K à 140 K), les films de transitions (140 K à 130 K) puis les films de glace amorphes (120 K à 100 K).

#### **4.3.2 L'influence du substrat face à la température**

Ce paragraphe permet de trier et d'expliquer les choix des conditions de déposition utilisées. Ici seront exposées les morphologies des films les plus épais (afin de distinguer clairement la microstructure) déposés dans des conditions identiques. Dans la première partie de ce chapitre, l'influence des substrats a mené à des environnements glacés drastiquement différents. Il est néanmoins, généralement admis que l'influence de ceux-ci s'évanouit à mesure que le film devient de plus en plus épais. Dans notre cas, il a été démontré que des cristallites de plusieurs microns de diamètre reflètent les processus d'interaction avec le substrat de mica : y a-t-il donc une épaisseur critique ou une température critique rendant ces processus indépendants du support?

Les images ci-dessous comparent les dépôts de glace faits sur l'or (Figure 66 a, b, c et d) et sur le mica (Figure 66 e, f, g et h) suivant des températures décroissantes. De premier abord, les dépôts faits à et sous 160 K sont identiques en morphologie : les tailles de grains et densités en nombre sont similaires (d'où des SS similaires). Les caractéristiques de chaque film seront discutées plus loin dans ce chapitre. Ainsi, à  $T \leq 160$  K, toutes les analyses et exemples présentés seront les dépôts de glace sur l'or (sa bonne conductivité permettant de limiter les effets de charges et la qualité des images).

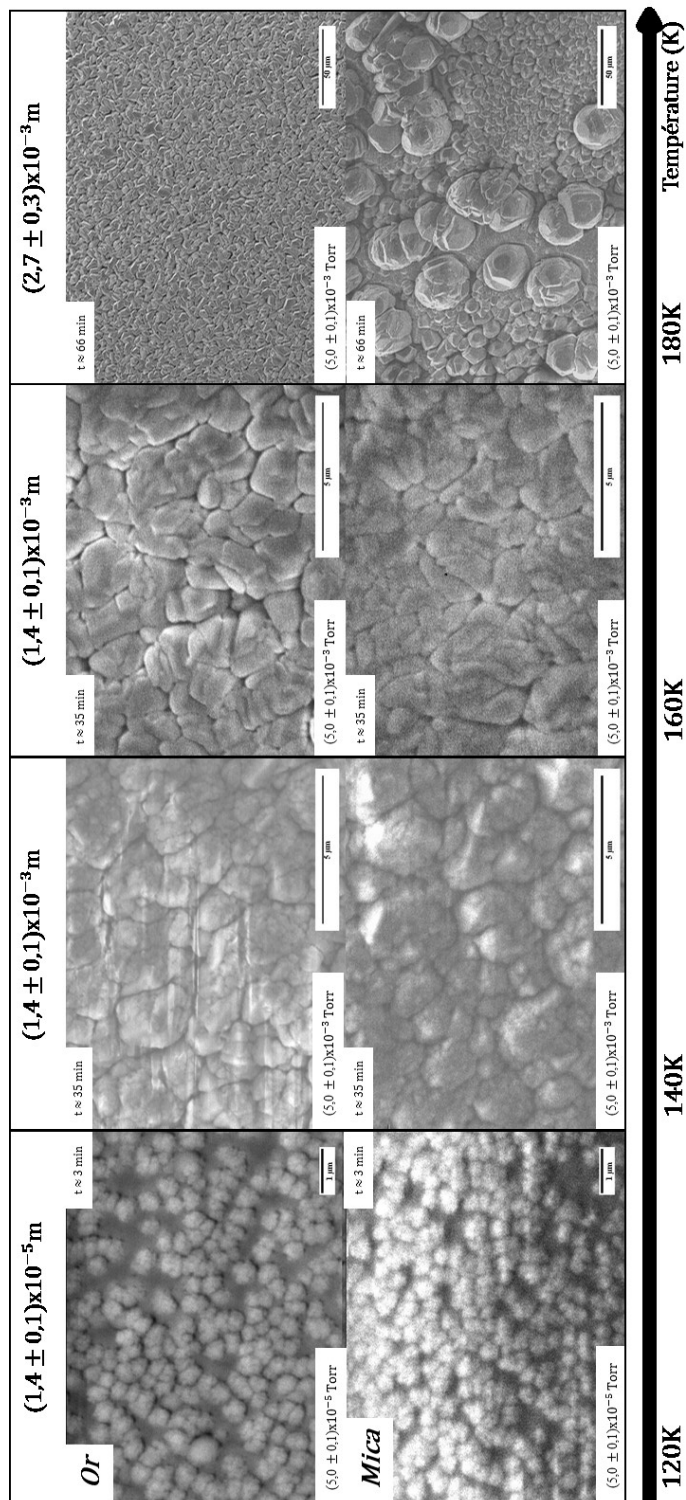


Figure 66 : Comparaison MEB des dépôts de glace sur l'or et le mica entre 120 K et 180 K. La ligne du haut présente les dépôts faits sur l'or, celle du bas, les dépôts faits sur le mica. Les épaisseurs des dépôts de glace sont indiquées au-dessus des images.

Ainsi, le substrat n'a d'effet, uniquement si les processus de diffusion à la surface de celui-ci sont suffisamment importants pour être le facteur essentiel menant la sélectivité de nucléation et en partie la croissance. Seule la température de 180 K permet cet apport d'énergie nécessaire, d'où l'absence totale de différences morphologiques dès 160 K. À cette température, les dépôts sur les deux substrats seront traités.

Les disparités morphologiques identifiées sur les images (Figure 66) nous permettent de cibler les différentes plages de température à analyser. De 180 K à 140 K, les films exhibent des morphologies issues de leur nature cristalline. L'approche de la température de cristallisation crée une nouvelle catégorie hybride entre cristallins et amorphes, menant aux films complètement amorphes aux températures inférieures à 130 K. Cette section est ainsi divisée suivant la nature morphologique affectée par la température de déposition (i.e. d'après leur cristallinité, vitesses de diffusion et d'enfouissement) : nous débutons cette première partie avec l'étude des films épais cristallins déposés entre 140 K et 180 K.

### **4.3.3 Films épais cristallins (140 K - 180 K)**

Cette première partie de l'étude est dédiée aux films épais cristallins et à l'influence de la température, de la pression et de l'épaisseur sur la morphologie. Comme on l'a vu dans le Chapitre 2, les mécanismes de croissance des films épais sont dépendants majoritairement de la température du substrat. C'est donc cette variable qui sera fixée et les conséquences dues aux variations de pression et d'épaisseur seront sondées.

Ci-dessous, la Figure 67 résume les conditions de déposition et les observations associées aux films cristallins. Les dépôts présentés dans celui-ci sont ceux déposés sur l'or. Les X rouges annotés sur la Figure 67 expriment soit l'impossibilité d'observer les dépôts (à 180 K, les plus faibles pressions ne compensent pas la désorption), soit que le film n'entre pas dans la catégorie 'cristalline' (à 140 K, le taux de déposition rapide concurrence le facettage; cette séquence est donc classée en tant que 'film de transition' et sera traitée plus loin). L'axe des épaisseurs des films est rapporté à titre indicatif (le détail des temps de déposition a été exposé plus haut, Tableau 8).



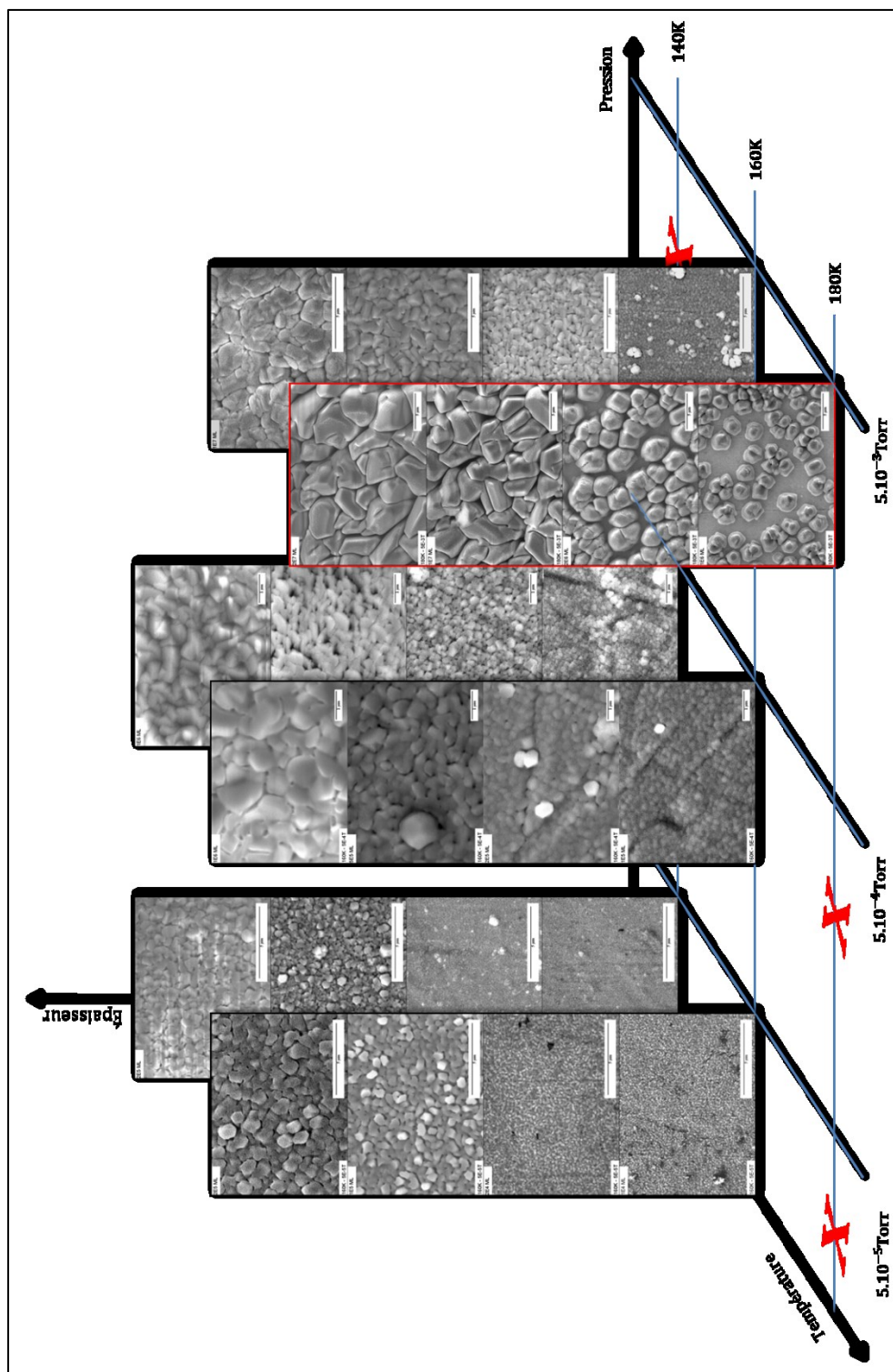


Figure 67 : Résumé des observations par MEB des films cristallins.

Aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr, les dépôts sont observés à 140 K et 160 K. À la pression de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, les films cristallins sont à 160 K et 180 K.

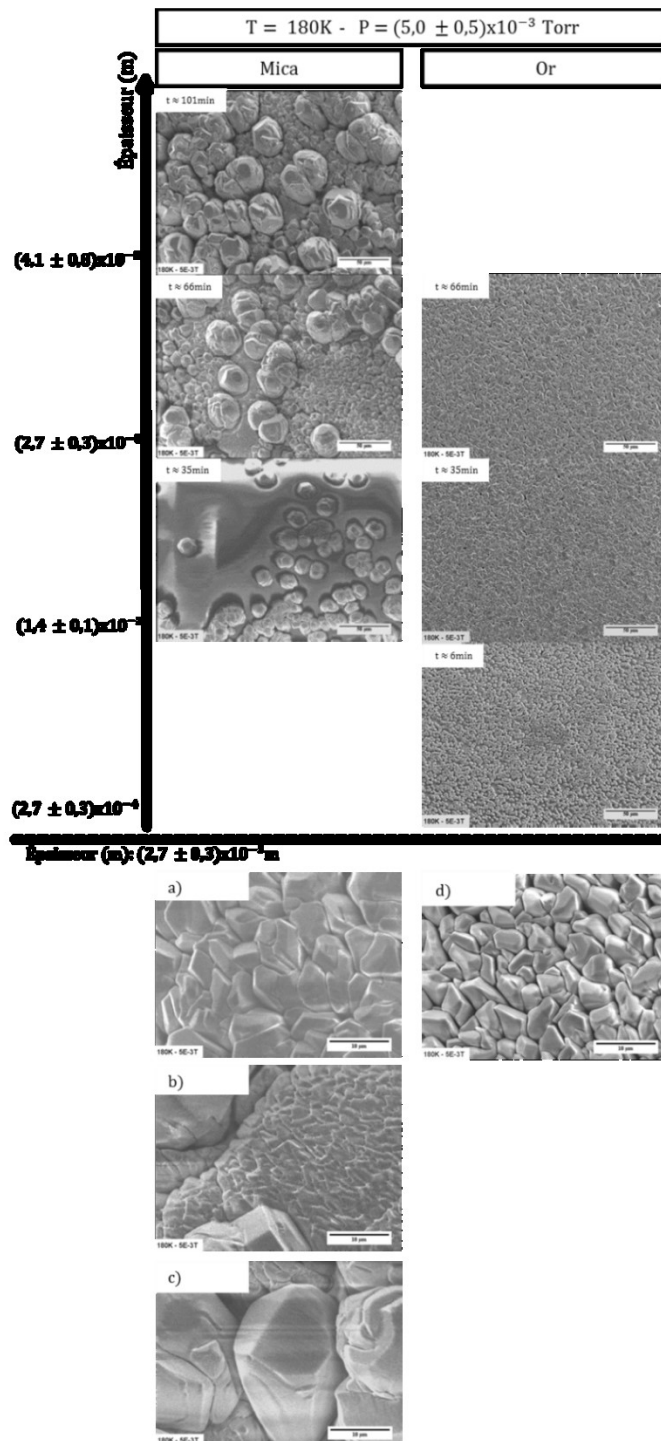


Figure 68 : Dépôts épais de glace à 180 K, sur le mica et l'or.  
 La pression de déposition est de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . La colonne de gauche présente les dépôts de glace sur le mica et celle de droite, sur l'or. a), b) et c) sont les détails des films déposés sur la muscovite et d) sur l'or.

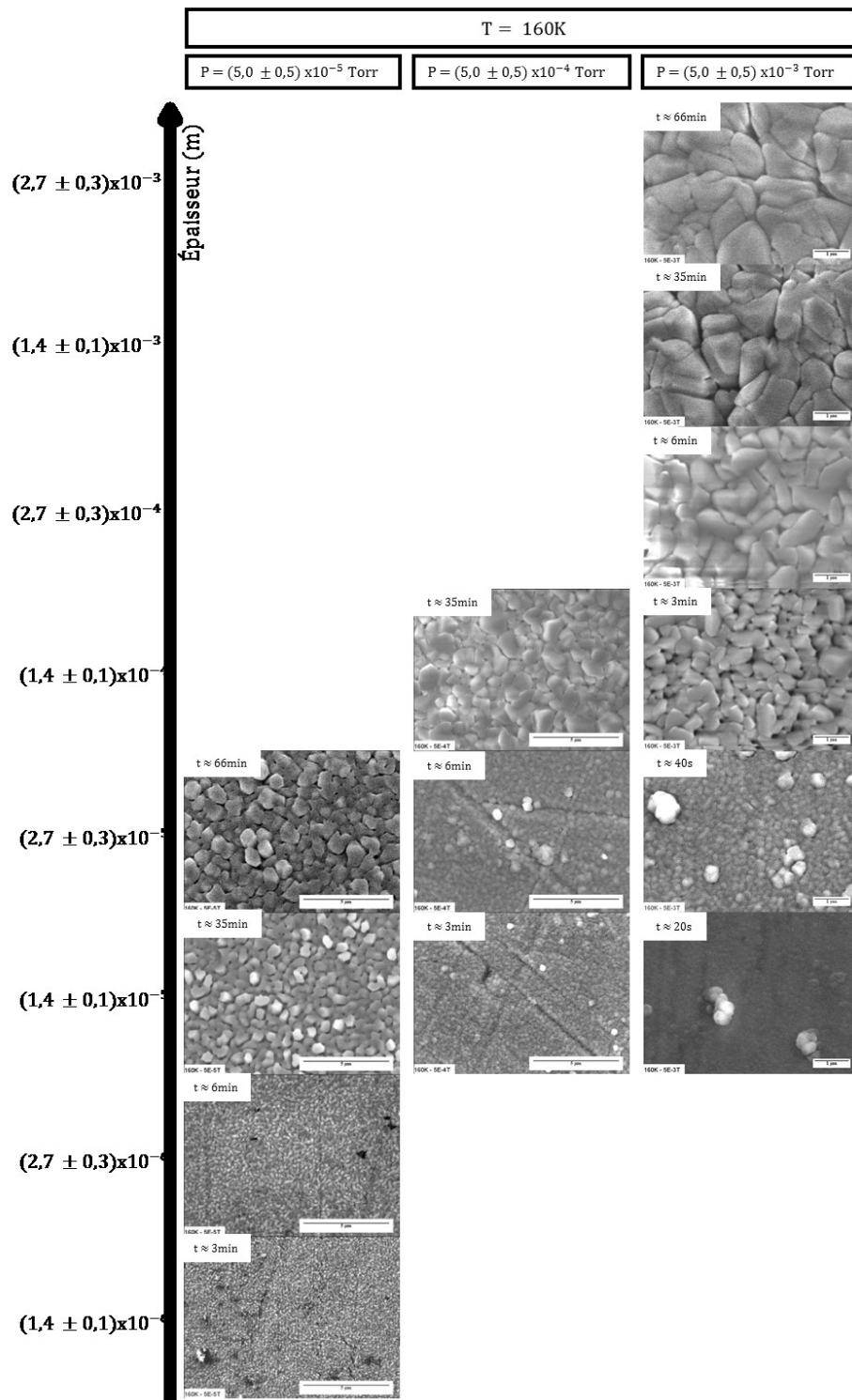


Figure 69: Dépôts épais de glace à 160 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de déposition sont respectivement de gauche à droite : P =  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr.

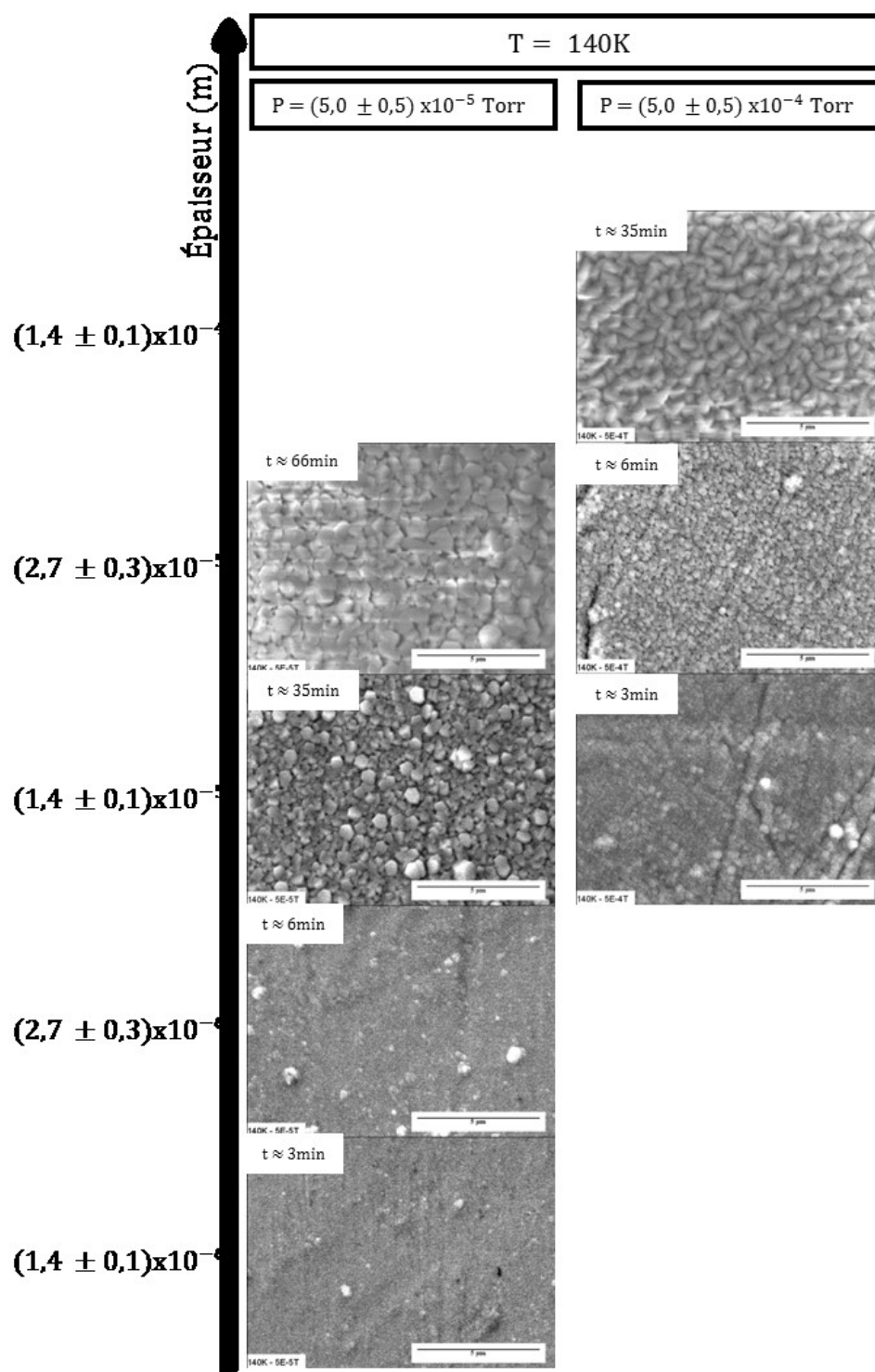


Figure 70 : Dépôts épais de glace à 140 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de déposition sont respectivement de gauche à droite :  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ Torr}$  et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ Torr}$ .

La séquence encadrée en rouge représente le dépôt à 180 K : étant donné que le substrat influe sur la morphologie des films à cette température, les résultats obtenus sur la muscovite et sur l'or seront présentés séparément. La Figure 67 circonscrit les conditions expérimentales explorées pour les films cristallins : 1) 140 K –  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr, 2) 160 K -  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr puis 3) 180 K - 2 substrats,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr.

#### 4.3.3.1 Morphologie des films cristallins

Les images ci-dessus présentent les films cristallins déposés à des températures de 180 K à 140 K dans les limites des conditions de déposition présentées précédemment. La Figure 68 montre les dépôts à 180 K sur le mica et sur l'or à différentes épaisseurs. Étant donné les disparités morphologiques et de localisations, les films sont observés à faible grossissement afin d'en avoir un aperçu global: quatre images à grossissement plus important présentent les détails des dépôts (Figure 68 a, b et c sur la muscovite et Figure 68 d sur l'or). Bien que de la glace ait été observée à plus faible épaisseur sur le mica, la faible qualité des dépôts et images, à cause de la trop grande désorption et des effets de charge, ne permettent aucune interprétation précise, et ont ainsi été écartées des analyses futures. La Figure 69 présente les dépôts sur l'or à 160 K aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr de gauche à droite. Pour finir, la Figure 70 présente ceux-ci à 140 K aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr de gauche à droite respectivement.

##### *⇒ Observation – Morphologie des films cristallins*

À 180 K, à première vue, et d'après le premier paragraphe, les morphologies exposées par les cristaux de glace sur la muscovite et l'or diffèrent drastiquement. Les différences sont principalement dues aux distributions de taille, aux localisations ainsi qu'aux interfaces substrat-glace. Comme on l'a vu plus haut, les formes cristallines exhibées sont semblables majoritairement (colonnes couchées et demi-sphères facettées) et sont confirmées par les images à fort grossissement, qui montrent des zones extrêmement similaires au dépôt sur l'or (Figure 68 a) Vague2 sur la muscovite et d) dépôt sur l'or). Ces zones sont typiquement issues de la Vague2, car le diamètre des grains est relativement homogène et bien inférieur à celui des gros cristaux (Figure 68 c). La Figure 68 b montre l'existence de cristaux de

diamètre encore inférieurs à la Vague2, de morphologie très indéfinie à cause de la désorption (visible grâce à la morphologie en pointe et creux), couvrant de larges aires. Lorsque la glace crée un film continu homogène comme sur l'or, ou les larges zones de Vague2 sur le mica, ils s'organisent en grains semi-hexagonaux ou polygonaux entremêlés (avec une certaine tendance à arborer une orientation ayant le plan basal quasi-parallèle au substrat) et une distribution de taille relativement homogène. Les films cristallins déposés à 160 K et 140 K exhibent cette même morphologie, dont les grains facettés semi-hexagonaux exposent le plan basal parallèle au substrat d'or. À première vue, l'évolution de ceux-ci avec la pression est identique : - pour la même épaisseur, plus la pression de déposition est grande, plus les grains présentent un faible diamètre moyen (Figure 69 et 70 : -160 K et 140 K :  $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m et  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m) ; - les grains sont moins bien définis et facettés lorsque la pression de déposition est augmentée : les bords s'arrondissent, les hexagones sont moins facilement discernables (Figure 69 et 70 : -160 K et 140 K :  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr face à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr ou  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr). Enfin, quelque soit l'expérience, il est à remarquer que la taille des grains augmente avec l'exposition (exprimée telle que l'épaisseur du film) : l'analyse de ceux-ci se fera dans le prochain paragraphe.

#### *⇒ Discussion – Morphologie des films cristallins*

À 180 K, sur le mica, les différents tapis de cristaux suggèrent la présence d'une Vague3 dont les diamètres sont bien inférieurs à la Vague2, et la densité en nombre supérieure, afin de recouvrir les zones libres. Les mécanismes de croissance restent incertains pour celle-ci, étant donné que les premiers stades de croissance n'ont pas été observés. De plus, il est possible d'exclure les processus de décomposition spinodale, caractérisées comme on l'a vu par une longueur d'onde critique spécifique des interactions du système : il ne peut donc y avoir deux distributions de taille émergeant d'une décomposition spinodale. Il est intéressant néanmoins d'observer la disposition de ces cristaux : la Vague3, soit recouvre des zones entières (Figure 71 a), soit, en partie, s'entremêle avec la Vague2, élargissant la distribution de taille.

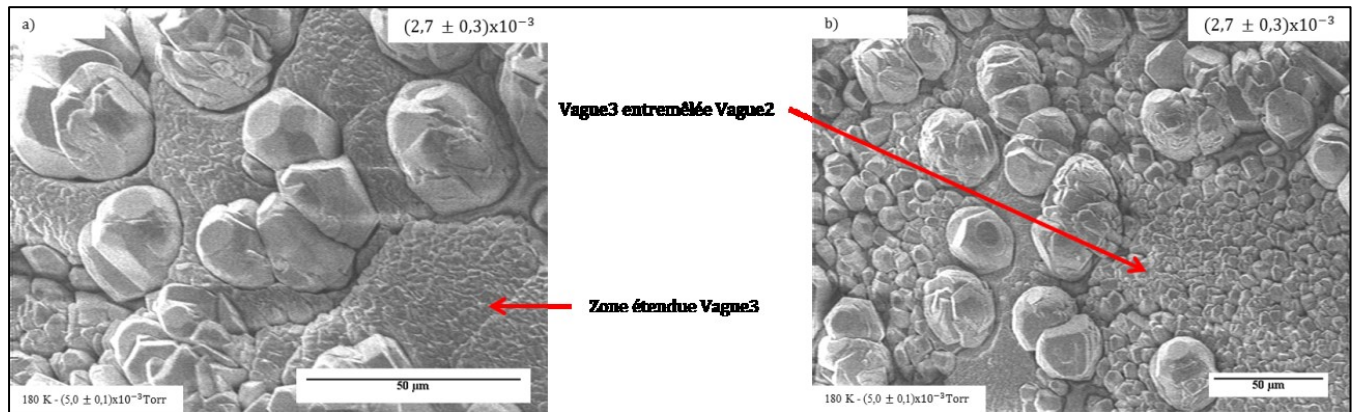


Figure 71 : Dépôts de glace à 180 K sur le mica, exemple de la morphologie Vague3. Les dépôts sont faits à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, d'exposition  $d = (2,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$  s.

Celle-ci semble 'combler' de possibles zones vierges autour des cristaux de la Vague1 (ayant empêché la croissance de la Vague2 par diffusion, voir 'Recouvrement partiel sur le mica'), ou s'accumule au-dessus de la Vague2 créant un tapis homogène. L'hypothèse la plus probable serait ainsi la coalescence des petits cristaux et l'accumulation et croissance du tapis de glace menant à la morphologie observée dite de Vague3.

La section suivante présente les données représentatives de diamètres, densités en nombre et surface spécifique des dépôts de glace, menant à une discussion sur les possibles mécanismes de croissance des films épais.

#### 4.3.3.2 Analyse des films cristallins

Principalement deux informations peuvent être tirées des images : l'évolution de la taille des grains  $S$  (en fonction de la température, pression et épaisseur du film) et la densité en nombre  $N_S$  de ceux-ci. Comme il a été précisé plus haut, la température est le paramètre fixé : les graphes présentent ainsi les variations de  $S$  et  $N_S$  des dépôts de glace à pression de déposition fixe face à l'exposition (exprimée comme l'épaisseur des films). L'extraction de ces résultats est faite manuellement puisque les formes ne sont pas strictement définies et que les niveaux de gris changent continuellement (l'automatisation est ainsi impossible) : les longueurs d'une cinquantaine de grains pris aléatoirement (sur deux ou trois séries identiques) sont mesurées. La valeur la plus fréquente est représentée sur la figure, les valeurs

minimales et maximales représentent, en quelques sortes, la largeur de la distribution associée. La densité en nombre est extraite grâce au logiciel ImageJ : les maximas (dûs au croisement de deux arêtes sur un grain) sont comptés grâce au sous-programme 'Maximas', donnant accès au nombre de cristaux dans l'image. Grâce à ces données, les SS ont été calculées : une forme de base est choisie pour représenter les grains cristallins (le demi-hexagone pour tous les films déposés sur l'or et pour les Vagues2 et 3 sur le mica, la Vague1, quant à elle, est représentée grossièrement par des demi-sphères), puis la hauteur maximale est estimée afin de calculer la surface totale du film exposée dans l'image. Les deux critères d'approximation (formes de grains et estimation de la hauteur) induisent de larges erreurs, néanmoins, comme précisé précédemment, le but ici est d'obtenir un ordre de grandeur de la surface accessible. Les courbes de tendance ont été extraites : l'évolution des paramètres expérimentaux exprime les mécanismes de croissance sous-jacents. Elles permettent d'infirmer ou confirmer les attentes mécanistiques et donnent un ordre de grandeur des tailles et densités des grains dans les films déposés dans nos conditions.

Chaque section (180 K, 160 K et 140 K) s'organise de la manière suivante : le premier graphique exprime l'évolution de la taille des grains  $S$  en fonction de l'épaisseur  $e$  du film. Le deuxième graphique présente la densité en nombre de grains  $N_S$  sur une surface de  $1\text{cm}^2$  en fonction de l'épaisseur  $d$  et pour finir, le dernier graphique présente la SS obtenue en fonction de  $d$ . Les données sont présentées selon des axes logarithmiques afin de visualiser l'ensemble des résultats.

#### 4.3.3.2.1 Données extraites des observations des films cristallins

$\Rightarrow$  Films déposés à 180 K

Les dépôts à 180 K sur le mica présentent trois distributions de taille  $S$  et densités en nombre  $N_S$  différentes représentées par les marqueurs colorés (les dépôts sur le mica sont représentés par les marqueurs, pour la Vague1 : cercles bleus foncés, pour la Vague2 : triangles verts et pour la Vague3 : un carré rouge. Les dépôts sur l'or sont représentés par les marqueurs triangles de couleur bleu cyan. Pour la SSA, le mica est représenté en bleu (cercles) et l'or en vert (triangles) (Figure 72 a, b et c).



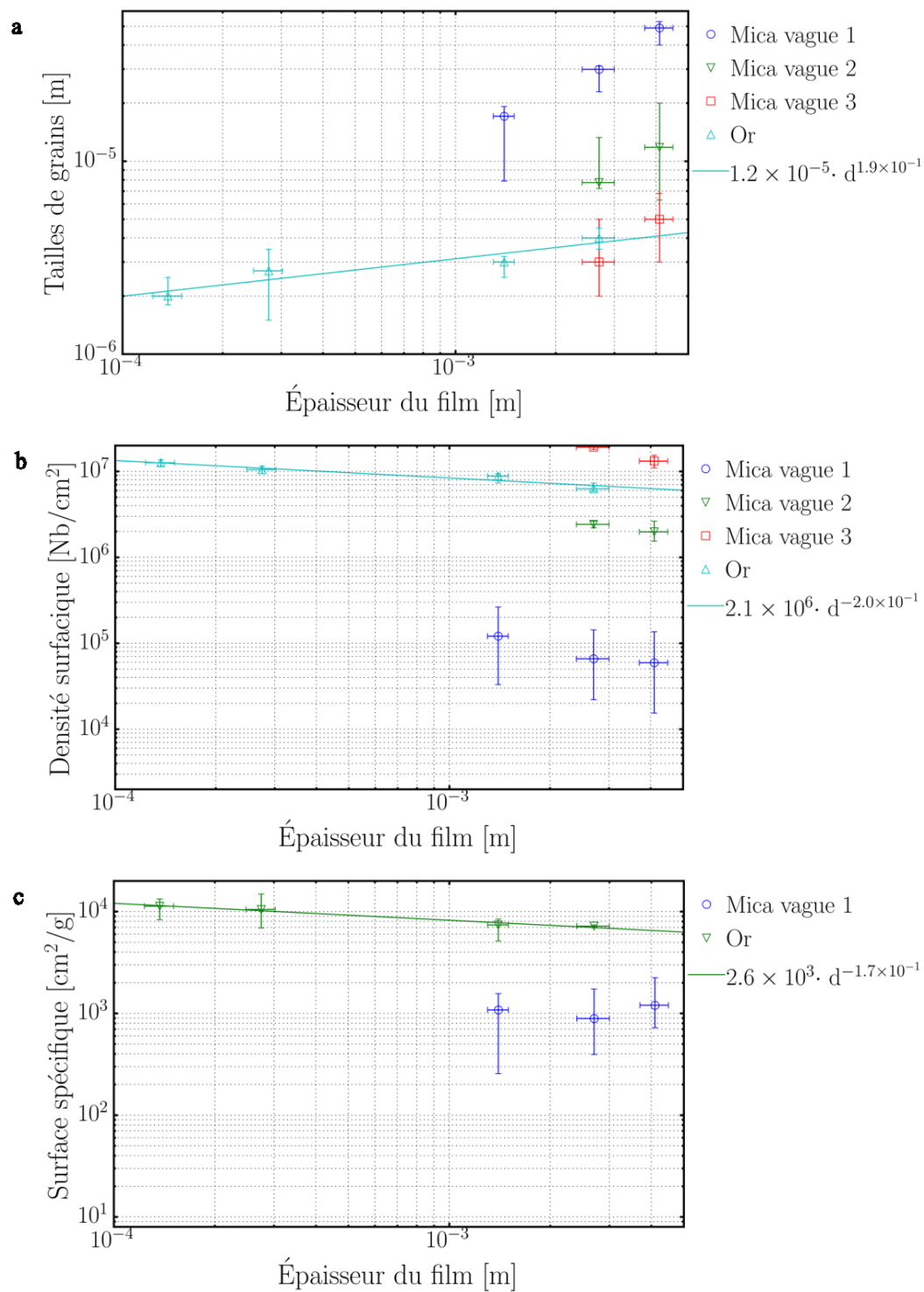
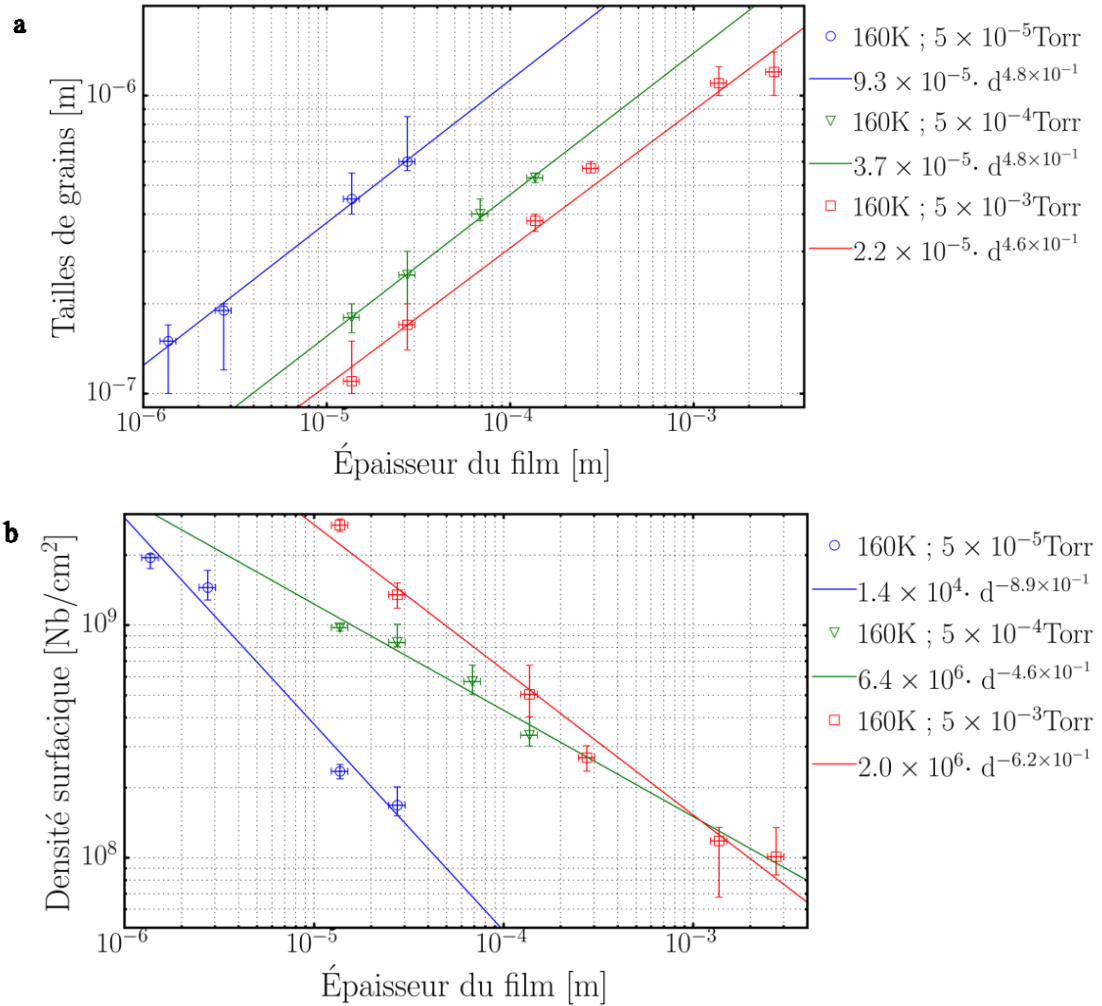


Figure 72 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 180 K.  
Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr de a)  $S(d)$ , b)  $N_S(d)$  et c)  $SSA(d)$ .

$\Rightarrow$  Films déposés à 160 K

Les mêmes traitements sont effectués sur les images observées et les évolutions de  $S$ ,  $N_s$  et  $SS$  sont exprimées en fonction de  $d$  à 160 K. Les résultats suivant les trois pressions de déposition sont exprimés sur les mêmes graphiques, où chaque courbe équivaut à une pression fixée. La plus faible pression de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr est représentée par le marqueur bleu en cercle,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr, par le marqueur vert en triangle et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr est représentée par le marqueur carré rouge (Figure 73 a, b et c).



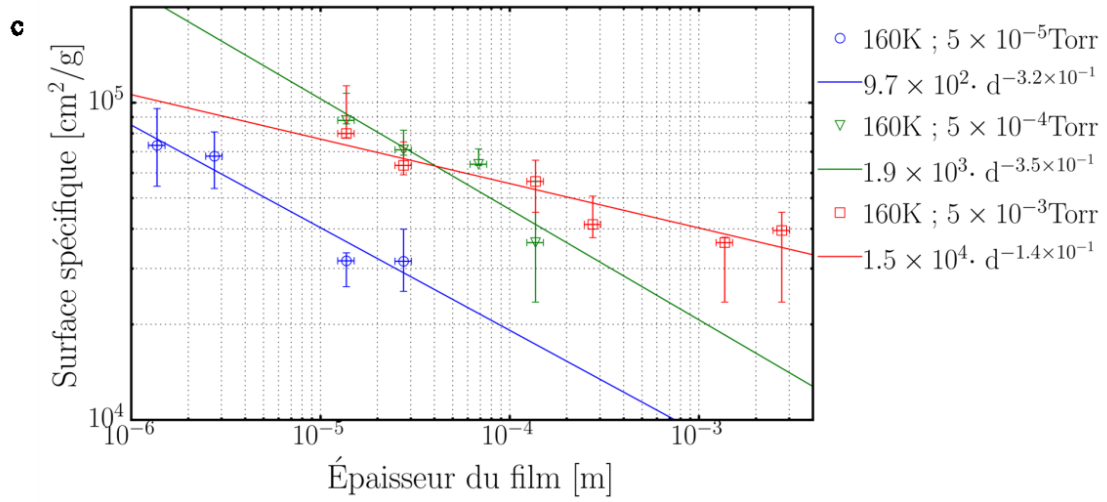
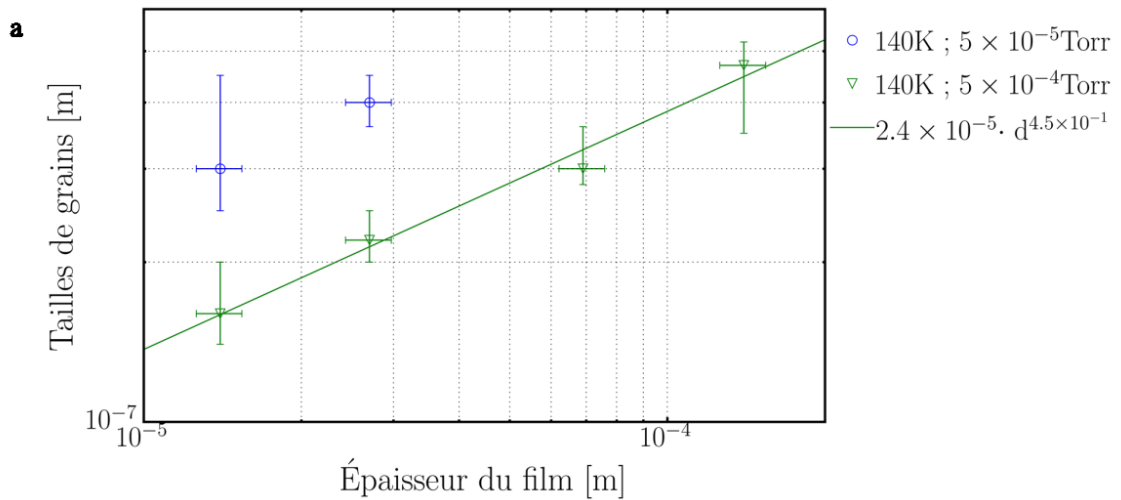


Figure 73 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 160 K. Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr de a)  $S(d)$ , b)  $N_S(d)$  et c)  $SSA(d)$ .

$\Rightarrow$  Films déposés à 140 K

Les mêmes traitements sont effectués sur les images observées et les évolutions de  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  sont exprimées en fonction de  $d$  à 140 K. Les résultats suivant les deux pressions de déposition sont exprimés sur les mêmes graphiques, où chaque courbe équivaut à une pression fixée. La plus faible pression de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr est représentée par le marqueur bleu en cercle et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr, par le marqueur vert en triangle (Figure 74 a, b et c).



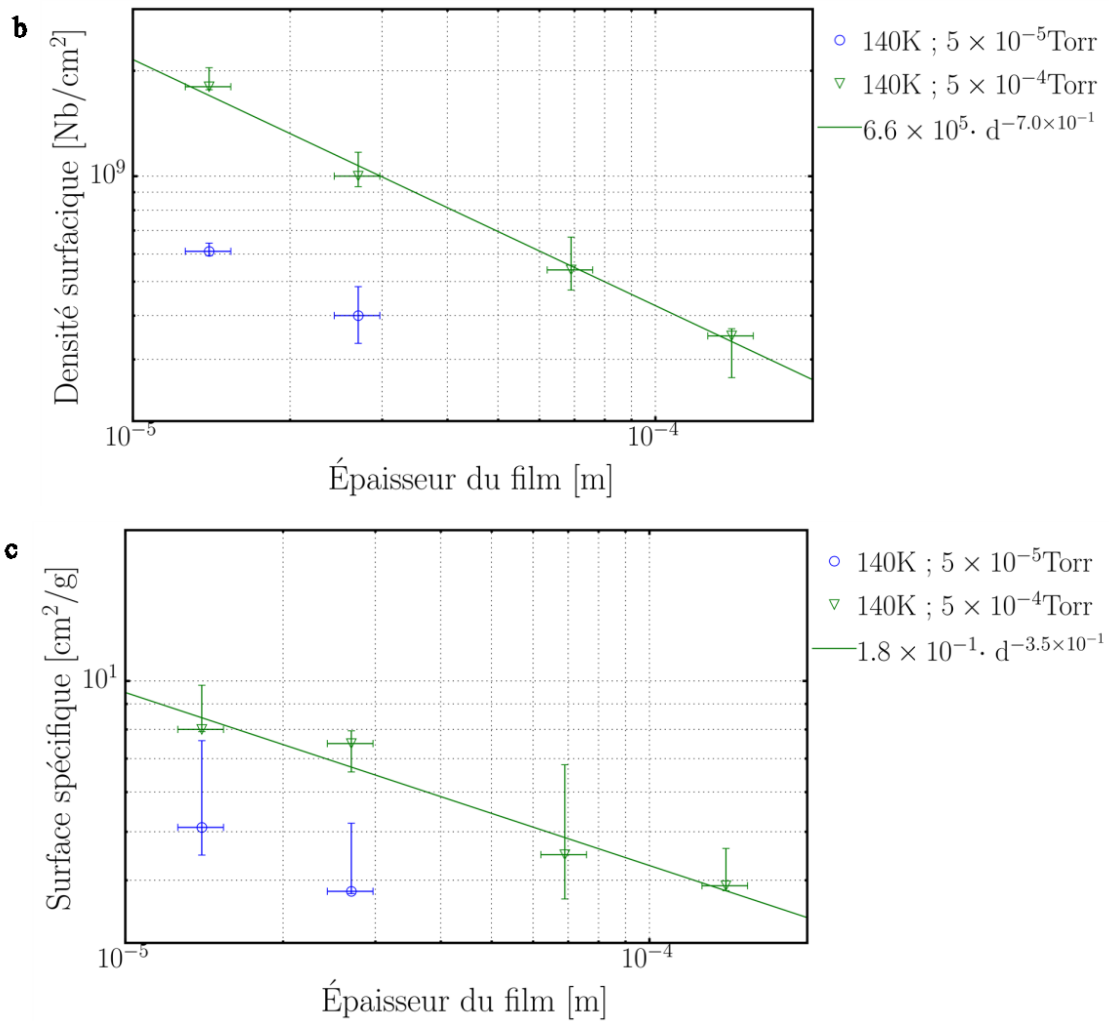


Figure 74 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 140 K.  
 Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr de a)  $S(d)$ , b)  $N_S(d)$  et c)  $SSA(d)$ .

⇒ *Discussion sur les données extraites des films cristallins*

Dans les conditions de nos observations (Figures 72, 73 et 74), les tailles des grains cristallins varient globalement du dixième de microns à environ  $\sim 5 \times 10^{-5}$  m. Les grains à 180 K sur la muscovite sont largement les plus grands, où leur longueur, en particulier pour la Vague1, peut atteindre un ordre de grandeur de plus que ceux développés sur l'or. La densité en nombre, quant à elle, faible à 180 K, d'environ  $1 \times 10^7$  cristallites dans  $1 \text{ cm}^2$  peut atteindre deux ordres de grandeur supérieurs aux plus faibles températures. Finalement, la SS se situe dans une plage entre  $10^3$  à  $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 180 K, alors qu'à 140 et

160 K, elle augmente de presque un ordre de grandeur pour atteindre des grandeurs allant de  $3 \times 10^4$  à  $8 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

De façon générale, les données obtenues concordent avec les attentes espérées d'évolution de  $S$ ,  $N_S$  et  $SSA$ . Ainsi, il peut être observé sur les Figures 68, 69 et 70 et les Figure 72, 73 et 74 que globalement : - à température et pression fixées, la taille des grains croît avec l'épaisseur suivant une loi de puissance d'exposant inférieur à 1; - à température et épaisseur fixes, la taille des grains augmente avec la diminution de pression de déposition et pour finir, - la taille des grains diminue lorsque la température du substrat diminue. Ces correspondances des tendances sont inversées pour l'évolution de la densité en nombre de grains et de la surface spécifique (pour plus de clarté, le Tableau 9 ci-dessous résume l'évolution des trois caractéristiques étudiées). Il est intéressant d'observer que toutes les variables (car elles sont dépendantes les unes des autres) suivent des lois de puissance, comme attendu et expliqué dans la première partie à propos de la croissance des grains sur le mica.

Tableau 9 : Tendances observées (films cristallins) pour  $S$ ,  $N_S$  et  $SSA$  en fonction de  $P$ ,  $T$  et  $d$ .

$T_{\text{fixe}}$	$P_{\text{fixe}}$	$d \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$
$T_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$P \uparrow$	$S \downarrow, N_S \uparrow, SSA \uparrow$
$P_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$T \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$

#### 4.3.3.3 Discussion sur les dépôts cristallins

Le Tableau 9 ci-dessus résume les observations faites lors de la déposition de la glace cristalline. Il est à rappeler que nous nous situons dans la Zone2 du diagramme de morphologie (Figure 29). La première remarque à soulever est l'homogénéité des tendances pour toutes les températures et toutes les pressions de déposition. Puisque les tendances sont identiques, l'hypothèse d'un mécanisme de croissance commun dans cette plage de températures, à ces pressions, est confortée. De plus, la croissance des grains préexistants ainsi que la diminution de densité en nombre de ceux-ci suggèrent fortement que le mécanisme de Zone2 est un modèle approprié à la croissance du film. Les détails de la discussion qui s'ensuivent confirment ainsi cette hypothèse.

En tout premier lieu, il est intéressant de comparer les résultats de films épais déposés à 180 K avec les dépôts partiels à 183 K. À 180 K, les films observés déposés sur l'or présentent des distributions de taille plus fines que les cristaux à 183 K. De ce constat, deux postulats peuvent être émis : - soit les sursaturations, bien plus grandes à 180 K (respectivement  $SS = 1,2 \times 10^2$ ,  $1,2 \times 10^3$  et  $1,2 \times 10^4$ ) qu'à 183 K ( $SS = 14$ ), créent une fréquence de nucléation élevée, permettant le recouvrement de la surface en un temps court, diminuant ainsi les disparités de taille, - soit la croissance homogénéise la surface : les petits grains présentant plus de sites d'incorporation croissent rapidement, atteignant des tailles similaires aux épaisseurs observées (comme il est visible sur la croissance de la Vague1 et Vague2 présentée sur la Figure 68). Il est en réalité, probable que les deux effets jouent de concert.

Dans un deuxième temps, les paragraphes ci-dessous traitent des différentes tendances des variables. En fixant les paramètres de température et de pression, avec l'épaisseur croissante,  $S$  augmente alors que  $N_S$  diminue, signifiant que les grains initiaux compétitionnent entre eux afin de survivre, menant à la disparition de certains d'entre eux et stimulant dès lors la croissance des autres (cela explique la diminution de  $SS$  avec l'épaisseur du film). Le mécanisme de Zone2 attendu pour les films cristallins concorde avec ces observations et s'étend donc de  $T_S/T_F = 0,51$  à  $0,66$ , voire au-delà (i.e. jusqu'à des températures plus élevées que celles testées). De ce fait, la nucléation n'existe qu'à l'interface avec le substrat, et les molécules déposées sur le film de glace sont incorporées au fur et à mesure de la croissance. Cette hypothèse est confirmée par les tendances de lois de puissance décrivant la croissance des grains de type 'fibreuse' et coniques (généralement attribuées aux croissances amorphes) mais pouvant aussi bien décrire la croissance des grains cristallins.

En fixant les paramètres de température et d'épaisseur, avec la pression croissante,  $S$  diminue alors que  $N_S$  augmente. C'est ainsi que la compétition entre l'incorporation des molécules incidentes dans le réseau organisé (représenté par la distance parcourue par diffusion), face à la vitesse d'enfouissement (i.e. le temps laissé à la molécule sur la surface pour diffuser avant d'être immobilisée par les nouvelles molécules déposées) qui module l'aspect du film. L'augmentation de la pression raccourcit ainsi la distance accessible : les nouvelles molécules sont adsorbées rapidement au voisinage du site d'impact menant à un arrondissement des arêtes et des faces moins bien définies. Etant donné les plus courtes distance de diffusion, des 'micro domaines' et des défauts sont créés (en comparaison avec les grandes

étendues planes des grains qui croissent plus lentement à faible pression) ainsi augmentant le nombre de grains pour une surface donnée. C'est effectivement ce qui est remarqué aux épaisseurs de  $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m et  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m à 160 K sur la Figure 69. Par exemple : à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, les cristaux sont 3,5 à 4 fois plus petits et environ 10 fois plus nombreux qu'à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr. Afin de soutenir cette idée, il est intéressant de comparer la longueur de diffusion ( $L_{moy}$ ) face au temps de monocouche (i.e. la distance moyenne accessible pour une molécule adsorbée avant l'arrivée de nouvelles molécules :  $L_{ensevelissement} \cdot L_{moy}$  est donc obtenue grâce à l'équation 2.3, avec l'enthalpie de sublimation (149) de l'eau sur la glace ( $\sim 55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), à la constante de désorption ( $\tau_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) (127) et au coefficient de diffusion surfacique (173).  $L_{ensevelissement}$  quant à elle, est extraite grâce à la théorie cinétique des gaz, nous permettant d'obtenir le temps caractéristique de croissance d'une monocouche (autrement dit, le temps écoulé entre la croissance de deux monocouches) et à l'équation 2.3 : c'est la la longueur pouvant être parcourue par une molécule adsorbée avant d'être enseveli par l'autre monocouche déposée. Si le ratio  $\frac{L_{moy}}{L_{ensevelissement}}$  est inférieur à 1, la diffusion domine car la molécule peut complètement diffuser sur  $L_{moy}$  et être incorporée adéquatement avant d'être ensevelie. À l'inverse évidemment, si le ratio est supérieur à 1, l'ensevelissement domine et limite fortement la diffusion. Les ratios trouvés sont à titre indicatif et permettent une discussion qualitative sur la compétition entre diffusion thermique et vitesse d'enfouissement. Comme exprimé plus haut, plus la pression est grande, plus la limitation de la diffusion est importante, reflétée par des valeurs croissantes du ratio, pour les vitesses d'enfouissement croissantes et les températures plus froides. Le Tableau 10 ci-dessous récapitule les valeurs des ratios sur la plage de température des films cristallins pour les trois pressions de déposition. Les ratios expriment distinctement la compétition entre diffusion et enfouissement : jusqu'à  $T = 140 \text{ K}$  et  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ , la diffusion domine (bien qu'elle soit de plus en plus freinée avec l'abaissement de la température), conférant ainsi le caractère facetté aux films.

Comme il était présenté dans l'introduction, le but de ce travail est de donner un outil de caractérisation morphologique des films de glace préparés en laboratoire. Ainsi, le but est de pouvoir extrapoler ces données afin de pouvoir prédire les morphologies dans des conditions de déposition similaires. En premier lieu, il est nécessaire de confirmer la justesse de nos observations grâce aux *SS* trouvées. En

effet, il est raisonnable de se demander si nos approximations grossières sur les formes des cristaux décrivent adéquatement le film.

Tableau 10 : Ratios  $L_{\text{moy}}/L_{\text{ensevelissement}}$  entre 140 K et 180 K.

Les pressions utilisées varient de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr. Les coefficients de diffusion sont extrapolés depuis Gladich *et al.* (173).

				Température		
				180K	160K	140K
				Coefficient de diffusion $D_S$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		
				$3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
				Ratio $L_{\text{moy}}/L_{\text{ensevelissement}}$		
Pression	$5 \cdot 10^{-5}$ Torr	Temps de monocouche $\tau_0$ (s)	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$
	$5 \cdot 10^{-4}$ Torr		$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^0$
	$5 \cdot 10^{-3}$ Torr		$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^0$	$4 \cdot 10^1$

Il s'avère que les  $SS$  calculées grâce aux analyses morphologiques et aux approximations géométriques sont tout à fait dans les ordres de grandeur attendus et trouvés dans la littérature. Le Tableau 11 ci-dessous récapitule les plages de valeurs trouvées dans la littérature (principalement par BET) ainsi que celles calculées dans ce travail.

Tableau 11 :  $SS$  (films cristallins) en fonction des températures.

Température	Référence	Épaisseur (m)	$SSA_{\text{Litt}} (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Épaisseur (m)	$SSA_{\text{Exp}} (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
		--- $P_{\text{dep}}$ (Torr)		--- $P_{\text{dep}}$ (Torr)	
140 K	Murray <i>et al.</i> (73) Leu <i>et al.</i> (14) Keyser & Leu(5)	$2 \times 10^{-6}$ à $5 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$1 \times 10^{-6}$ à $3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^4 - 8 \times 10^4$
160 K			$3 \times 10^4 - 4 \times 10^4$		$3 \times 10^4 - 9 \times 10^4$
180 K			$1 \times 10^4 - 5 \times 10^4$		$7 \times 10^3 - 1 \times 10^4$
200 K			$1 \times 10^5 - 3 \times 10^5$		
220 K			$5 \times 10^3 - 8 \times 10^3$		
Neige	Legagneux <i>et al.</i> (39)				
	Kerbrat <i>et al.</i> (84)				
	Taillandier <i>et al.</i> (85)			$10^2 - 5 \times 10^4$	
	Picard <i>et al.</i> (86)				



Les résultats expérimentaux de  $SS$  sont compris dans les ordres de grandeurs trouvés dans la littérature. D'après nos observations, les dépôts effectués à 180 K et en partie ceux effectués à 160 K peuvent simuler l'étendue surfacique de la neige, ou encore, puisque la  $SS$  diminue avec l'augmentation de température ou d'épaisseur, il est possible de déposer des températures supérieures à 180 K ou des épaisseurs supérieures à  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$  m. Au sein des conditions de déposition présentées (140 K à 180 K,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr) et aux alentours, il est ainsi possible d'extrapoler nos données afin d'avoir une idée grossière de la morphologie ( $S$ ,  $N_S$  et  $SS$ ) afin de pouvoir déterminer les conditions à appliquer afin d'obtenir la glace voulue. Alors qu'il semble y avoir un lien entre l'évolution du préfacteur et la variation des conditions de déposition ( $S$ : le préfacteur diminue avec l'augmentation de pression,  $N_S$ : le préfacteur augmente avec l'augmentation de pression), confirmant le mécanisme de croissance présenté, ce constat n'a pas pu être précisément identifié car les courbes se chevauchent, limitant notre interprétation.

En résumé, les films cristallins exhibent une morphologie de grains facettés pseudo-hexagonaux, exposant la face basale de la glace parallèle au substrat, où les tendances de  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  concordent avec les attentes de la littérature. La croissance des films épais cristallins de glace dans nos conditions de déposition se comporte morphologiquement de manière identique aux non-métaux, métaux de transition et oxydes exhibant un mécanisme de croissance de Zone2, où les variables manipulables  $P$  et  $T$  sont responsables de la morphologie du film.

Cela termine les observations, résultats et postulats développés à partir des observations de morphologie des films cristallins d'épaisseur micrométrique à millimétrique. En descendant en température, on 'fige' progressivement les déplacements des molécules adsorbées, empêchant la cristallisation de celles-ci pour enfin obtenir des films non organisés qualifiés d'amorphes. C'est ce caractère progressif, menant à l'immobilisation complète des molécules incidentes au site d'impact, qui constitue le sujet du prochain paragraphe, se reflétant morphologiquement avec l'augmentation de l'arrondissement et de la rugosité des grains.

#### 4.3.4 Zone de transition (140 K-130 K) : films ‘hybrides’

Cette partie est dédiée aux films épais de morphologies hybrides, présentant des aspects à la fois granuleux (caractéristique de la faible diffusion de surface) et facettés, déposés aux alentours de la température de transition vitreuse. Il est à noter que bien que celle-ci soit similaire à la température de cristallisation ( $T_{\text{crist}} \approx 135 \text{ K} - 136 \text{ K} (185^\circ\text{C})$ ), la structure des films n’a pas pu être sondée, nous empêchant de conjecturer sur les quelconques mécanismes structuraux liés aux phénomènes de cristallisation.

La Figure 75, ci-dessous, circonscrit les conditions expérimentales de déposition et les observations associées aux films de transition : 1) 130 K –  $(5 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, 2) 140 K -  $(5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr. Les dépôts présentés sont ceux effectués sur l’or et l’axe des épaisseurs est à titre indicatif (celles-ci sont rapportées plus tard sur les figures suivantes). Les X rouges annotés expriment, à 140 K, que les films déposés à faible pression n’entrent pas dans la catégorie des films hybrides (comme on l’a vu plus haut).



Figure 75 : Résumé des observations des films de transition.

Aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, les dépôts sont observés à 130 K. À 140 K, seule la pression restante de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr a été investiguée.

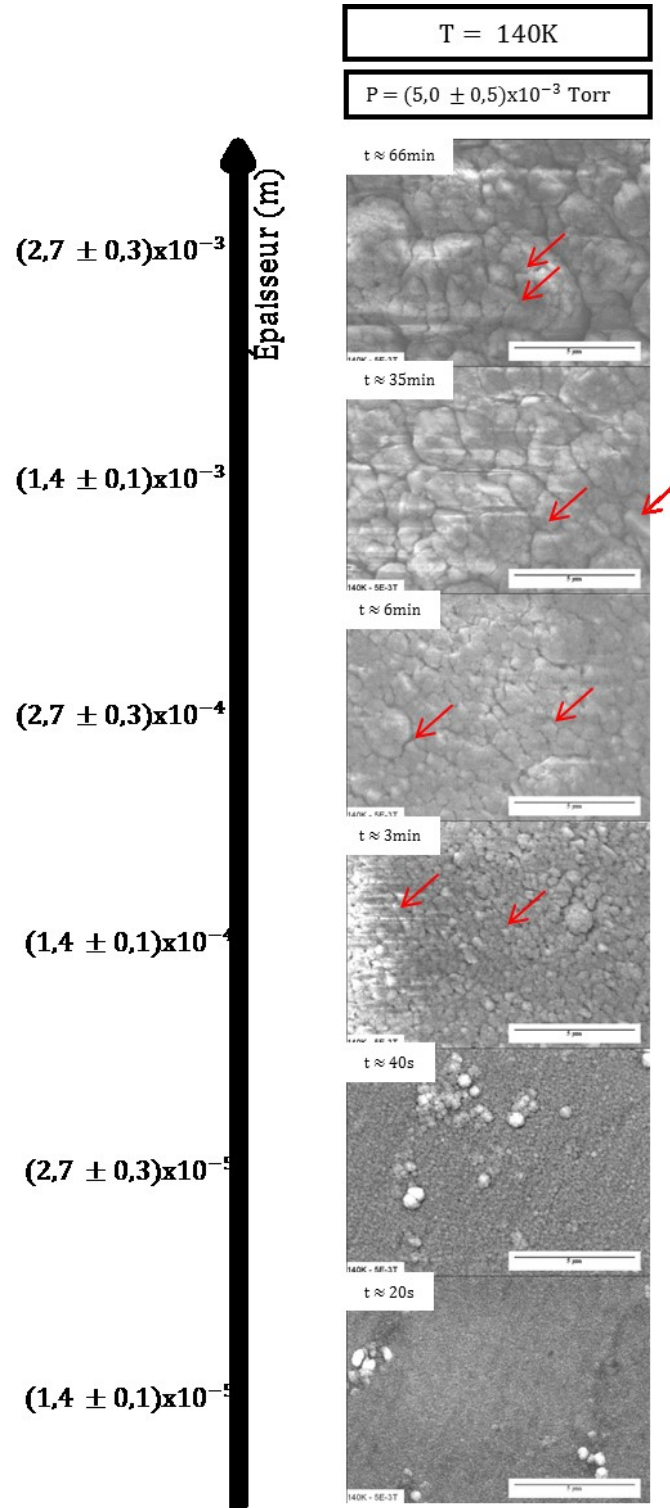


Figure 76 : Dépôts épais de glace à 140 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur (film de transition). La pression de déposition est de  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Les flèches rouges indiquent des bords partiellement facettés.

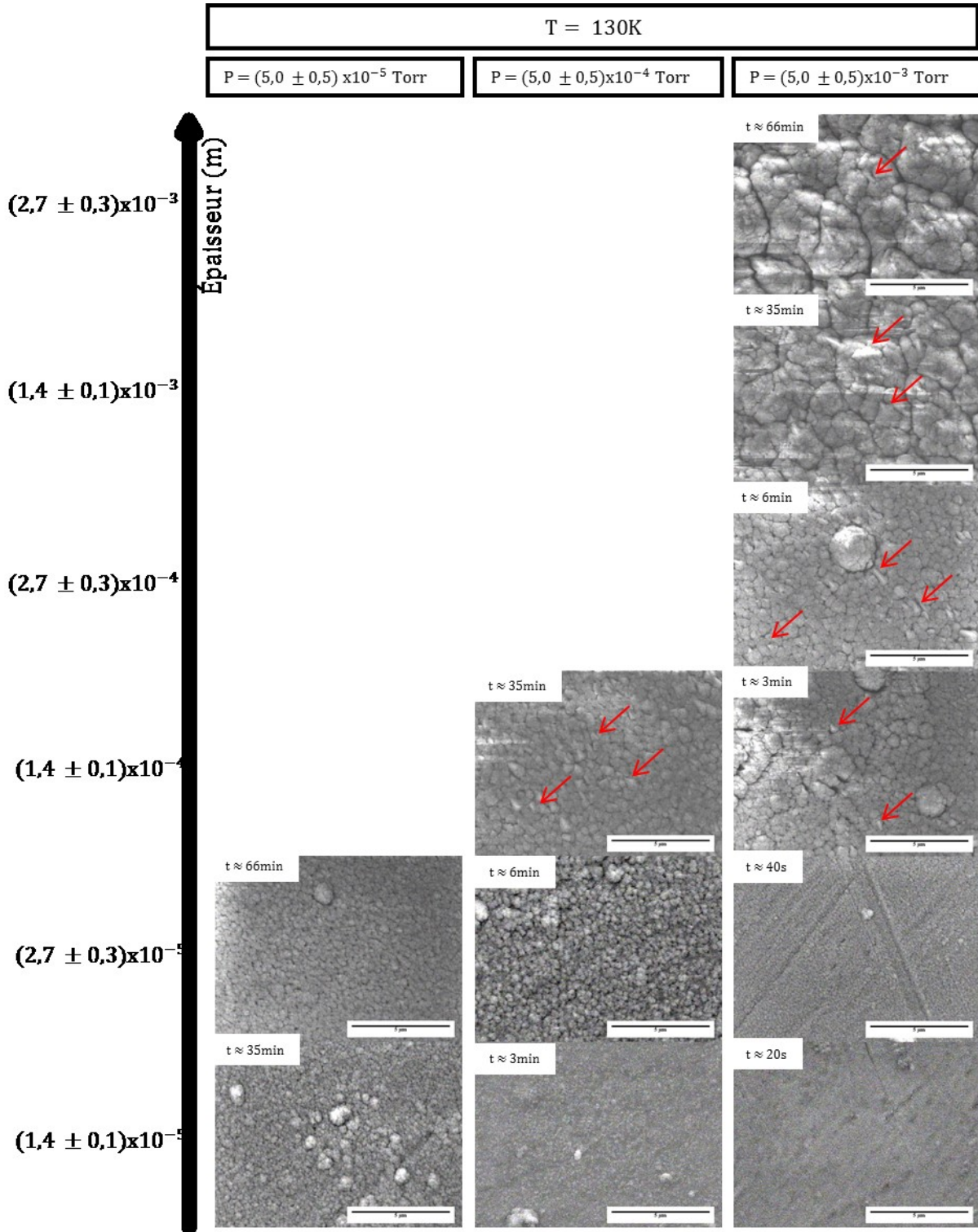


Figure 77 : Dépôts épais de glace à 130 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de déposition sont respectivement, de gauche à droite,  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ Torr}$  et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ . Les flèches rouges indiquent des bords partiellement facettés.



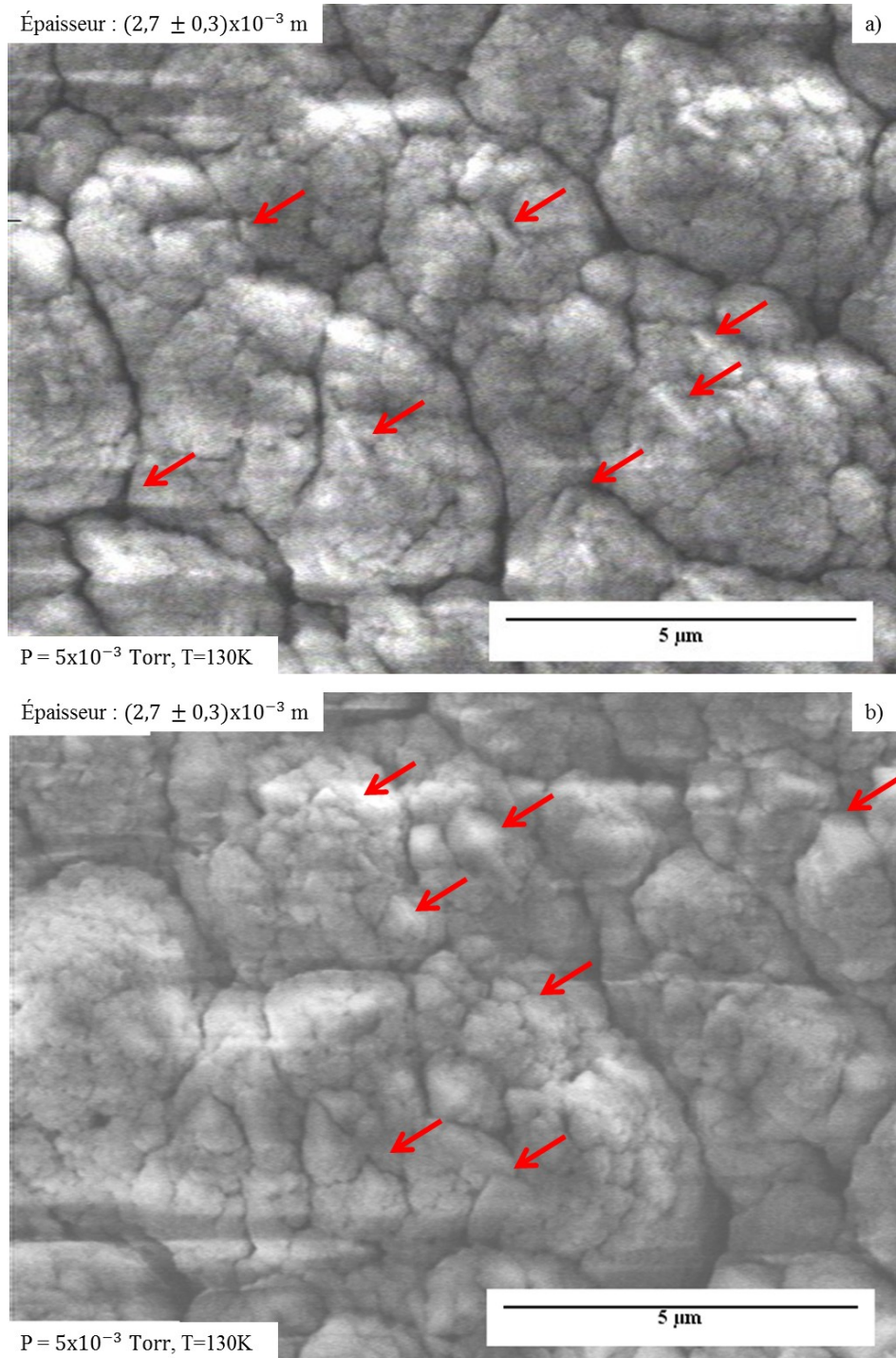


Figure 78 : Dépôts épais de glace de  $2,7 \times 10^{-3}$  m d'épaisseur à 130 et 140 K sur l'or.  
a) Les dépôts sont faits à 130 K et b) à 140 K. Les flèches rouges indiquent des bords partiellement facettés.

#### 4.3.4.1 Morphologie des films hybrides

Les images ci-dessus présentent les films de transition, à différentes épaisseurs, déposés sur l'or à  $T = 130\text{ K}$  (Figure 77) à  $140\text{ K}$  (Figure 76) dans les limites des pressions de déposition présentées précédemment. Les caractéristiques morphologiques de cette zone sont un mélange entre une importante nano-rugosité (d'environ une centaine de nanomètres, observable aux plus grandes épaisseurs) surmontant de gros grains micrométriques partiellement facettés. Les films exhibent les caractéristiques des zones de transition, grâce au mélange de morphologies de Zone1 et de Zone2. La Zone1 se présente d'aspect dit 'chou-fleur', rugueuse, suivant les aspérités du substrat (Figure 76 et 77,  $1,4 \pm 0,1 \times 10^{-3}\text{ m}$  et  $2,7 \pm 0,3 \times 10^{-3}\text{ m}$ ) à l'origine des disparités dans la taille des grains micrométriques (mécanisme de croissance par interception de flux (Zone1)). On peut, de concert, observer certaines arêtes (peu nombreuses à  $130\text{ K}$  mais existantes, Figure 77,  $1,4 \pm 0,1 \times 10^{-4}\text{ m}$  à  $2,7 \pm 0,3 \times 10^{-3}\text{ m}$  et Figure 78 a), signifiant la réminiscence d'une possible cristallinité. Quant à la Figure 78 b, elle présente les détails de morphologie des films déposés à  $140\text{ K}$  à haute pression. Alors que les faces basales exposées semblaient planes lors des dépôts cristallins, ici, la surface est constituée d'une continuité de dômes sphériques micrométriques, rappelant la morphologie de la Zone1, surmontés de dômes sphériques nanométriques. À première vue, l'évolution des films avec la pression ou l'épaisseur croissante est qualitativement semblable à celle des films cristallins : - plus la pression de déposition est grande, - plus les grains présentent un diamètre moyen faible (Figure 77 : -  $130\text{ K}$  :  $1,4 \pm 0,1 \times 10^{-5}\text{ m}$  et  $2,7 \pm 0,3 \times 10^{-5}\text{ m}$ ) ; et - plus l'épaisseur du film augmente, plus la taille des grains augmente.

Comme précédemment, le but est d'extraire les données représentatives de taille, de densité en nombre et de SS des films de transition.

#### 4.3.4.2 Traitement de données des films de transition

En suivant les mêmes traitements d'image que pour les films cristallins, il a été possible d'analyser l'évolution de la taille des grains et la densité surfacique de ceux-ci en fonction de la température, pression et épaisseur du film. Comme précisé plus haut, la température est le paramètre fixé : les graphiques présentent ainsi les variations de  $S$  et  $N_S$  des dépôts de glace à pression de déposition fixe en

fonction de  $d$  croissant. De même que précédemment,  $S$  est extraite manuellement et la longueur la plus fréquente (d'une cinquantaine de grains) est représentée sur le graphique, les barres d'erreurs représentant la largeur de la distribution associée. Ici,  $N_S$  des *grains micrométriques* est de même extrait manuellement car la nano-rugosité crée des maxima locaux, empêchant l'automatisation. De plus, à cause de la faible résolution de l'image, nombreux sont les détails inaccessibles à l'échelle nanométrique, rendant  $N_S$  des *grains nanométriques* inaccessible et les résultats de  $SS$  peu fiables. La forme de base choisie afin de simuler les grains micrométriques est évidemment la demi-sphère. Les courbes de tendance ont été extraites afin d'évaluer les mécanismes de croissance sous-jacents. Elles permettent d'infirmer ou confirmer les attentes mécanistiques et donnent un ordre de grandeur des tailles et densités des grains dans les films déposés dans nos conditions.

Comme précédemment, chaque section (140 K et 130 K) s'organise de la manière suivante : le premier graphique exprime l'évolution de la taille des grains  $S$  en fonction de l'épaisseur  $d$  du film. Le deuxième graphique présente  $N_S$  sur une surface de  $1\text{cm}^2$  en fonction de l'épaisseur  $e$  et pour finir, le dernier graphique présente la  $SS$  obtenue en fonction de  $d$ . Les données sont présentées selon des axes logarithmiques afin de visualiser l'ensemble des résultats.

$\Rightarrow$  *Films déposés à 140 K*

Les dépôts effectués à  $T = 140\text{ K}$  sur l'or et à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}\text{ Torr}$  sont représentés ci-dessous : les données et analyses sont extraites de 3 expériences identiques (Figure 79).



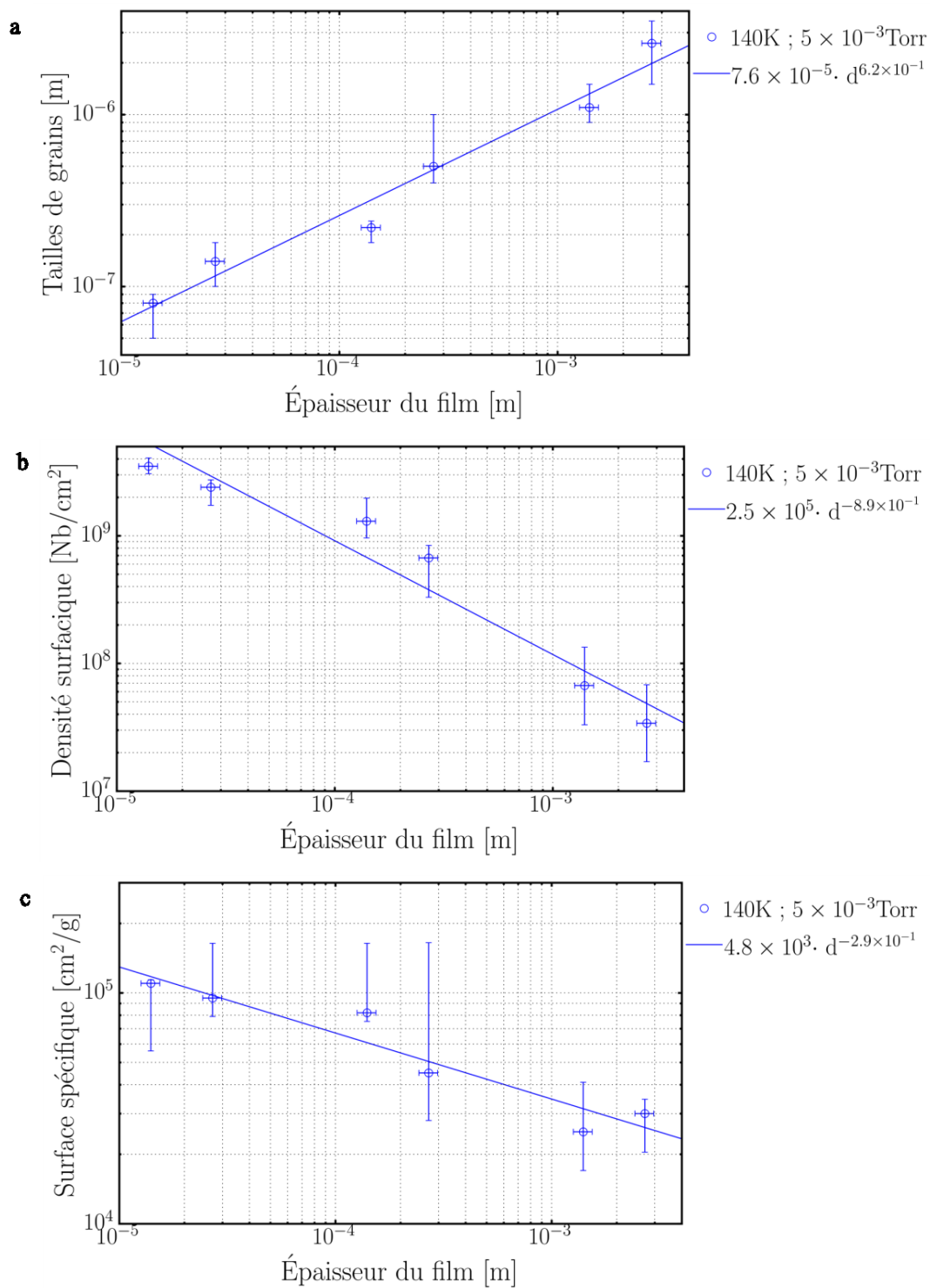
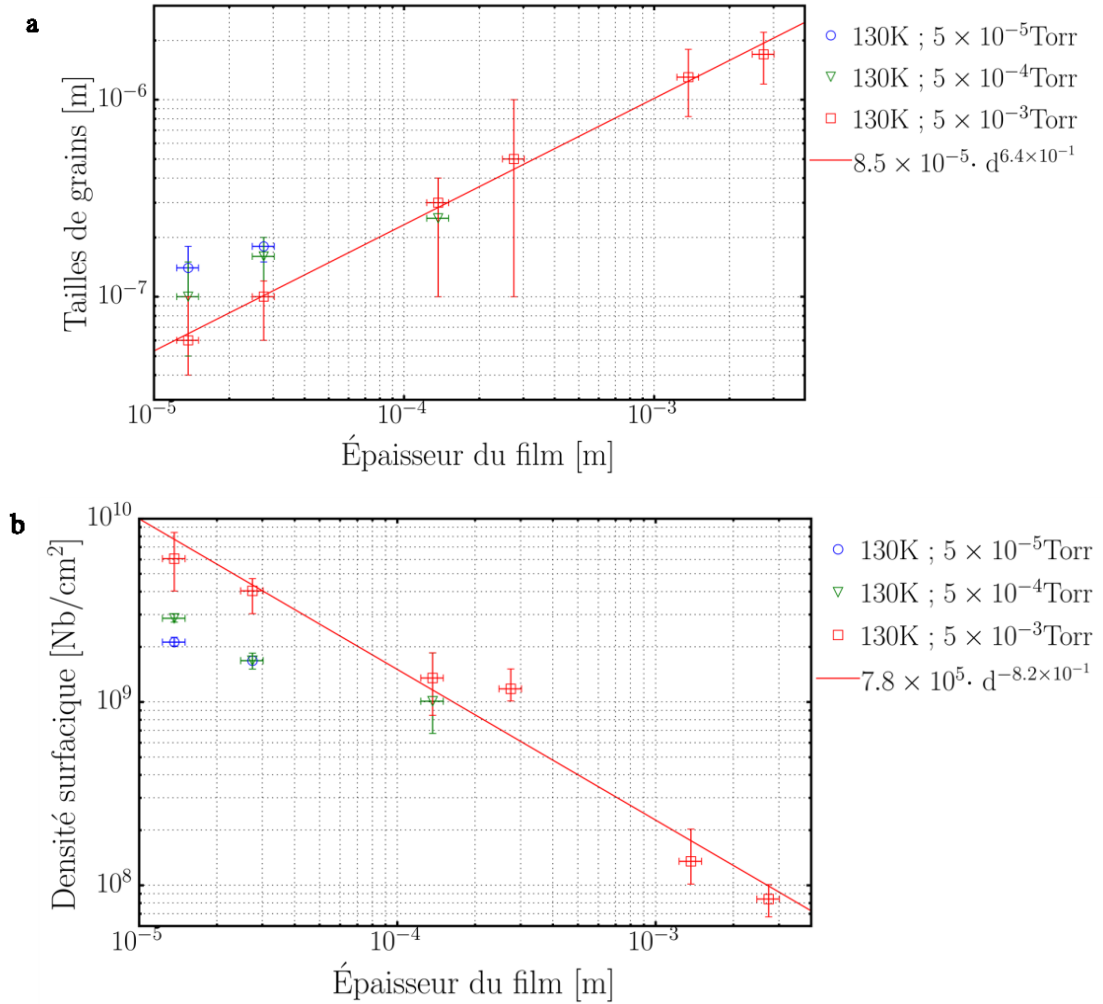


Figure 79 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 140 K (film de transition). Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr a)  $S(d)$ , b)  $N_S(d)$  et c)  $SSA(d)$ .

$\Rightarrow$  Films déposés à 130 K

Les dépôts effectués à  $T = 130$  K sur l'or et à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr (marqueur bleu rond),  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr (marqueur vert triangle) et à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr (marqueur carré rouge) sont représentés ci-dessous : les données et analyses sont extraites de 3 expériences identiques (Figure 80).



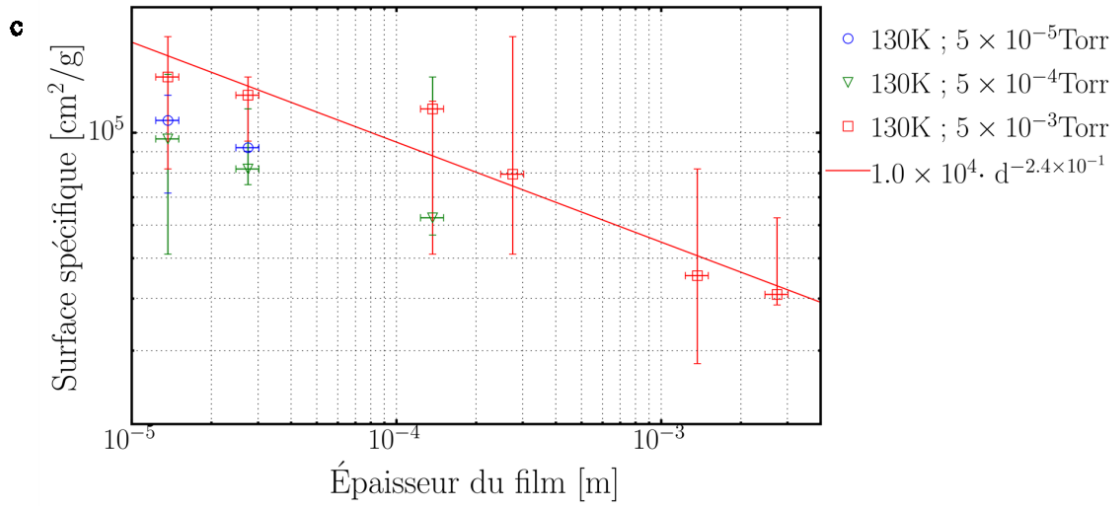


Figure 80 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 130 K. Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr de a)  $S(d)$ , b)  $N_S(d)$  et c)  $SSA(d)$ .

#### 4.3.4.2.1 Données extraites des films de transition

Dans les conditions de nos observations, les tailles des grains varient micrométriques varient globalement de  $\sim 6 \times 10^{-7}$  m à environ  $\sim 2 \times 10^{-6}$  m. Les grains nanométriques, quant à eux (non représentés dans les graphiques), sont de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les grains à 140 K sont plus grands qu'à 130 K, d'où une densité en nombre plus faible. Celle-ci peut atteindre  $\sim 5 \times 10^9$  grains/cm<sup>2</sup>. Finalement, la  $SS$  se situe dans une plage entre  $10^4$  à  $10^5$  cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, soit un ordre de grandeur plus grand que pour les films cristallins.

De façon générale, les données obtenues concordent avec les attentes espérées d'évolution de  $S$ ,  $N_S$  et  $SSA$ . Ainsi, il peut être observé sur les Figures 76, 77 et 78 et les Figures 79 et 80 que globalement : - à température et pression fixées, la taille des grains croît avec l'épaisseur suivant une loi de puissance d'exposant inférieur à 1; - à température et épaisseur fixes, la taille des grains augmente avec la diminution de pression de déposition. La dernière condition où  $S$  diminue lorsque la température du substrat diminue n'est pas observée, néanmoins,  $N_S$  augmente lors de la diminution de température, signifiant que  $S$  devrait être diminué à 130 K. Les tendances sont inversées pour l'évolution de  $N_S$  et de la  $SS$  (pour plus de clarté, le Tableau 12 ci-dessous résume l'évolution des trois caractéristiques

étudiées). Il est intéressant d'observer que toutes les variables (car elles sont dépendantes les unes des autres) suivent des lois de puissance, comme attendu et expliqué dans la première partie à propos de la croissance des grains sur le mica.

Tableau 12 : Tendances observées (films de transition) pour  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  en fonction de  $P$ ,  $T$  et  $d$ .

$T_{\text{fixe}}$	$P_{\text{fixe}}$	$d \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SS \downarrow$
$T_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$P \uparrow$	$S \downarrow, N_S \uparrow, SS \uparrow$
$P_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$T \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SS \downarrow$

#### 4.3.4.3 Discussion sur les films de transition

Comme discuté précédemment pour les films cristallins, on observe des tendances similaires entre les comportements de croissance pour les deux températures et les différentes pressions de déposition pour les films de transition. Ainsi, les mêmes mécanismes de croissance sont en jeu, présentant possiblement un mécanisme de type Zone2/Zone1 (où tous les deux présentent une croissance latérale des grains avec l'épaisseur du film ainsi que la disparition progressive des petits grains). Comme précédemment, il est impossible de statuer de l'évolution du préfacteur et exposant (face aux variations) de pression avec précision. L'évolution de ces paramètres avec la température est traitée plus loin, dans le paragraphe 4.3.8.

Pour ces expériences, le ratio  $T_S/T_F$  est compris entre 0,48 et 0,51, ce qui situe la déposition dans la ZoneM voire, dans la Zone1 (la ZoneT est totalement exclue de nos dépositions car l'énergie des molécules incidentes est bien trop faible pour induire les mécanismes de croissance associés à ce domaine). À température et pression fixées,  $S(d)$  augmente alors que  $N_S(d)$  diminue (signifiant qu'il n'y a pas de nouvelle nucléation durant la croissance) : les grains initiaux compétitionnent entre eux afin de survivre (expliquant la diminution de  $SS$  avec l'épaisseur du film). Le mécanisme de ZoneM suppose une croissance des grains en colonne, d'où une taille de grains constante en fonction de l'accroissement de l'épaisseur du film. Les observations contredisent clairement ce processus, laissant l'hypothèse d'un mécanisme de croissance étant compris entre les processus de Zone2 et de Zone1. Cette hypothèse est confirmée par les tendances de lois de puissance caractérisant la croissance latérale des grains de

Zone2, mais aussi des cônes de Zone1(186). De plus, les distributions de tailles, larges comparées aux films cristallins, appuient la proposition de mécanismes de Zone1, se développant grâce à la croissance par interception de flux (effet d'ombrage) dû à la quasi-immobilité des adsorbats aux faibles températures. Comme précédemment, le ratio  $\frac{L_{moy}}{L_{ensevelissement}}$  est calculé et permet l'interprétation moléculaire des morphologies mésoscopiques observées. Pour rappel, si  $\frac{L_{moy}}{L_{ensevelissement}} < 1$ , la diffusion domine et si le ratio est plus grand que 1, la morphologie est dominée par l'enfouissement progressif des molécules du film en croissance. Le Tableau 13 ci-dessous récapitule les valeurs des ratios sur la plage de température des films cristallins pour les trois pressions de déposition.

Tableau 13 : Ratios  $L_{moy}/L_{ensevelissement}$  entre 130 K et 140 K.

Les pressions utilisées varient de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr. Les coefficients de diffusion sont extrapolés depuis Gladich et al.(173).

				Température	
				140 K	130 K
				Coefficient de diffusion $D_s$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	
				$1 \times 10^{-10}$	$6 \times 10^{-11}$
				Ratio $L_{moy}/L_{ensevelissement}$	
Pression	$5 \times 10^{-5}$ Torr	Temps de monocouche $\tau_0$ (s)	$4 \times 10^{-2}$	<del><math>4 \times 10^{-1}</math></del>	$6 \times 10^{-1}$
	$5 \times 10^{-4}$ Torr		$4 \times 10^{-3}$	<del><math>4 \times 10^0</math></del>	$6 \times 10^0$
	$5 \times 10^{-3}$ Torr		$4 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^1$	$6 \times 10^1$

Pour les films de transition, les ratios  $\frac{L_{moy}}{L_{ensevelissement}}$  sont bien supérieurs à 1, excepté pour la déposition à faible pression à 130 K, qui a un ratio théorique de  $6 \times 10^{-1}$ , relativement proche de 1, bien que sa morphologie expérimentale la classe dans les films de transition. Les ratios expriment ainsi distinctement qu'à ces températures et pressions, l'enfouissement domine les morphologies. Il est cependant nécessaire de faire un point sur les processus moléculaires dans cette zone de transition morphologique et structurelle. En premier lieu, l'existence d'un facettage (i.e. les arêtes), même partiel, comme le montrent les images à 130 K (Figure 77 et 78 a, flèches rouges) exprime la cristallinité partielle du film. À 130 K, il est très étonnant d'observer un tel phénomène. Cependant, en se rapportant au chapitre précédent, les estimations de gradients thermiques au sein des films stipulent qu'à 130 K, la différence de température, entre le substrat et la surface du film, peut atteindre presque 6

degrés. Cela augmenterait la température du film à 136 K, aux alentours de la température de cristallisation, permettant l'orientation et la diffusion locale des molécules d'eau d'où le facettage partiel. Ici, les notions de structure (cristalline ou amorphe) et de morphologie s'entremêlent, et seules les arêtes facettées confirment la présence de cristallinité (leur absence en revanche, ne signifiant pas que le film ne soit pas cristallin). La Figure 81 ci-dessous résume les processus moléculaires ainsi que les structures et morphologies résultantes.

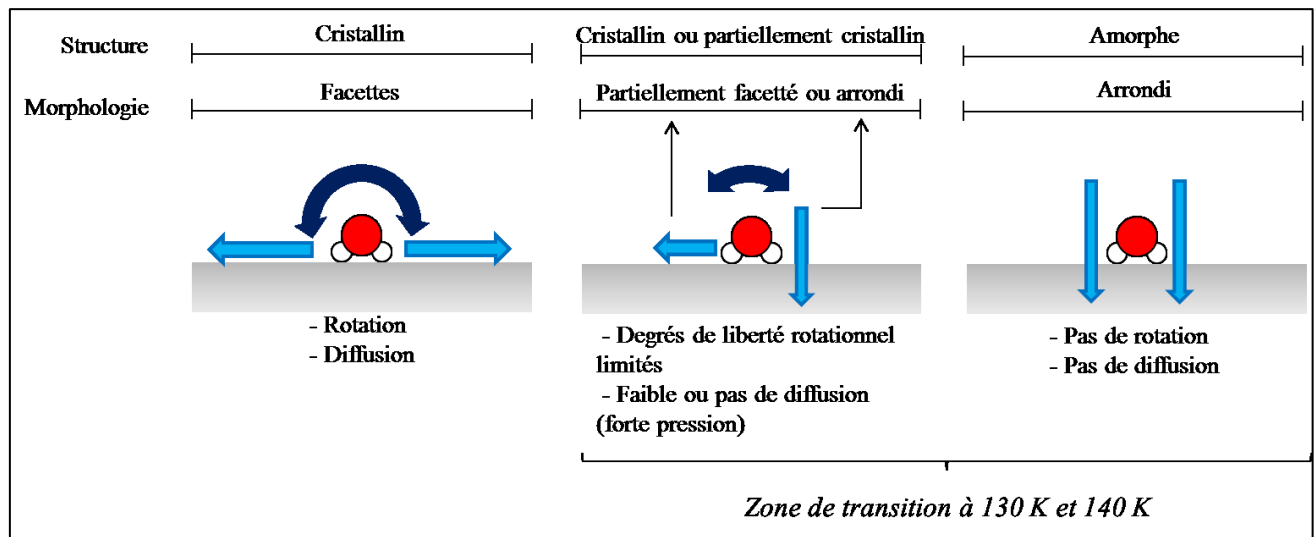


Figure 81 : Processus moléculaires à l'origine de la structure et de la morphologie des films.

Ainsi, les morphologies observées résultent des degrés de liberté accessibles aux molécules adsorbées (impactant sur la cristallinité du film) ainsi que des cinétiques de diffusion qui peuvent être fortement limitées par la température, principalement, mais aussi par les pressions de déposition qui accroissent la vitesse d'enfouissement (impactant sur l'aspect cotonneux du film).

Pour finir, le Tableau 14 ci-dessous résume les *SS* calculées et les compare aux données trouvées dans la littérature. Les données obtenues de *SS* expérimentales sont tout à fait dans les ordres de grandeur attendus. Cependant, il est clair, dans notre cas, que la nano-rugosité existante a été négligée, d'où une nette sous-estimation de la surface réelle totale. Ainsi, la surestimation de nos données (afin d'obtenir la *SS* attendue) provient probablement des approximations faites par les dômes sphériques et du volume à

remplir. Enfin, comme présenté dans le tableau, ces conditions de déposition s'éloignent significativement des conditions menant à la formation de la neige naturelle.

Tableau 14 :  $SS$  (films de transition) en fonction des températures.

Température	Référence	Épaisseur (m)	$SSA_{Litt}$ (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Épaisseur (m)	$SSA_{Exp}$ (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
		$P_{den}$ (Torr)		$P_{dep}$ (Torr)	
<b>120 K<sub>litt</sub> / 130 K<sub>exp</sub></b>	Murray <i>et al.</i> (73) Leu <i>et al.</i> (14)	$2 \times 10^{-6}$ à $5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^5 - 4 \times 10^5$	$1 \times 10^{-6}$ à $3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^4 - 3 \times 10^5$
<b>140 K</b>	Keyser & Leu(5)	$4 \times 10^{-2}$ à 3	$9 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$5 \times 10^{-5}$ à $5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^4 - 1 \times 10^5$
<b>Neige</b>	Legagneux <i>et al.</i> (39)				
	Kerbrat <i>et al.</i> (84)				
	Taillandier <i>et al.</i> (85)				
	Picard <i>et al.</i> (86)			$10^2 - 5 \times 10^4$	

Non seulement en termes de surface accessible, mais aussi à cause de la nouvelle rugosité ou de la nature structurale supposée des films déposés, ces conditions, dès 140 K, représentent les limites représentatives des glaces atmosphériques.

En résumé, les films de transition exhibent une morphologie hybride, partiellement facettée et majoritairement en dômes cotonneux, où les tendances de  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  concordent avec les attentes de la littérature. Ce domaine (n'existant pas dans le diagramme de morphologie), où les mécanismes de croissance sont crus être une compétition entre la Zone2 et la Zone1. De plus, elle représente les conditions limites des glaces atmosphériques, exhibant une nano-rugosité non observée naturellement. Cependant, alors que ces conditions sont incompatibles avec les glaces atmosphériques, elles le sont pour les films de glaces interstellaires déposés sous la température de cristallisation. Ces glaces, désorganisées, sont appelées amorphes et présentent des densités très faibles ( $< 0,94 \text{ g.cm}^{-3}$ ) à cause d'une porosité croissante alors que la température de déposition diminue. Les deux paragraphes suivant s'attèlent aux ASW ('Amorphous Solid Water', films amorphes) entre 100 K et 120 K, dans les mêmes plages de pression de déposition, afin d'en extraire la morphologie et les mécanismes de croissance.

#### 4.3.5 Films épais amorphes (100 K – 120 K)

Cette dernière partie présente donc la morphologie des films amorphes déposés entre 100 K et 120 K. D'après les températures de déposition et la nature amorphe des films ainsi que des mécanismes de

croissance attendus (Zone1), les paramètres de déposition (i.e. la pression) ne devraient pas avoir de conséquences visibles sur la morphologie du film (bien que la porosité en dépende fortement, elle reste inaccessible à notre observation).

La Figure 82 ci-dessous, résume les conditions de déposition et les observations associées aux films de transition. Celle-ci circonscrit les conditions expérimentales pour les films amorphes: 1) 100 K -  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, 2) 110 K -  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, et 3) 120 K -  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr. Les dépôts présentés sont ceux déposés sur l'or et l'axe des épaisseurs est à titre indicatif (celles-ci sont rapportées plus tard sur les figures suivantes).

En réalité, il est possible d'apercevoir deux régimes de croissance bien distincts au sein des films qualifiés d'amorphes. À 120 K (encadré en rouge) se développent des amas sur le film de glace existant et qui, en grossissant, créent un nouveau film : celui-ci présente ainsi deux régimes de croissance d'où son inhomogénéité sur l'épaisseur. Quant aux glaces déposées aux plus faibles températures, c'est la morphologie attendue de Zone1 qui se développe.

Le paragraphe qui suit traite en premier lieu des dépôts à 120 K puis, pour finir ce chapitre, les films amorphes déposés entre 100 K et 110 K seront présentés.



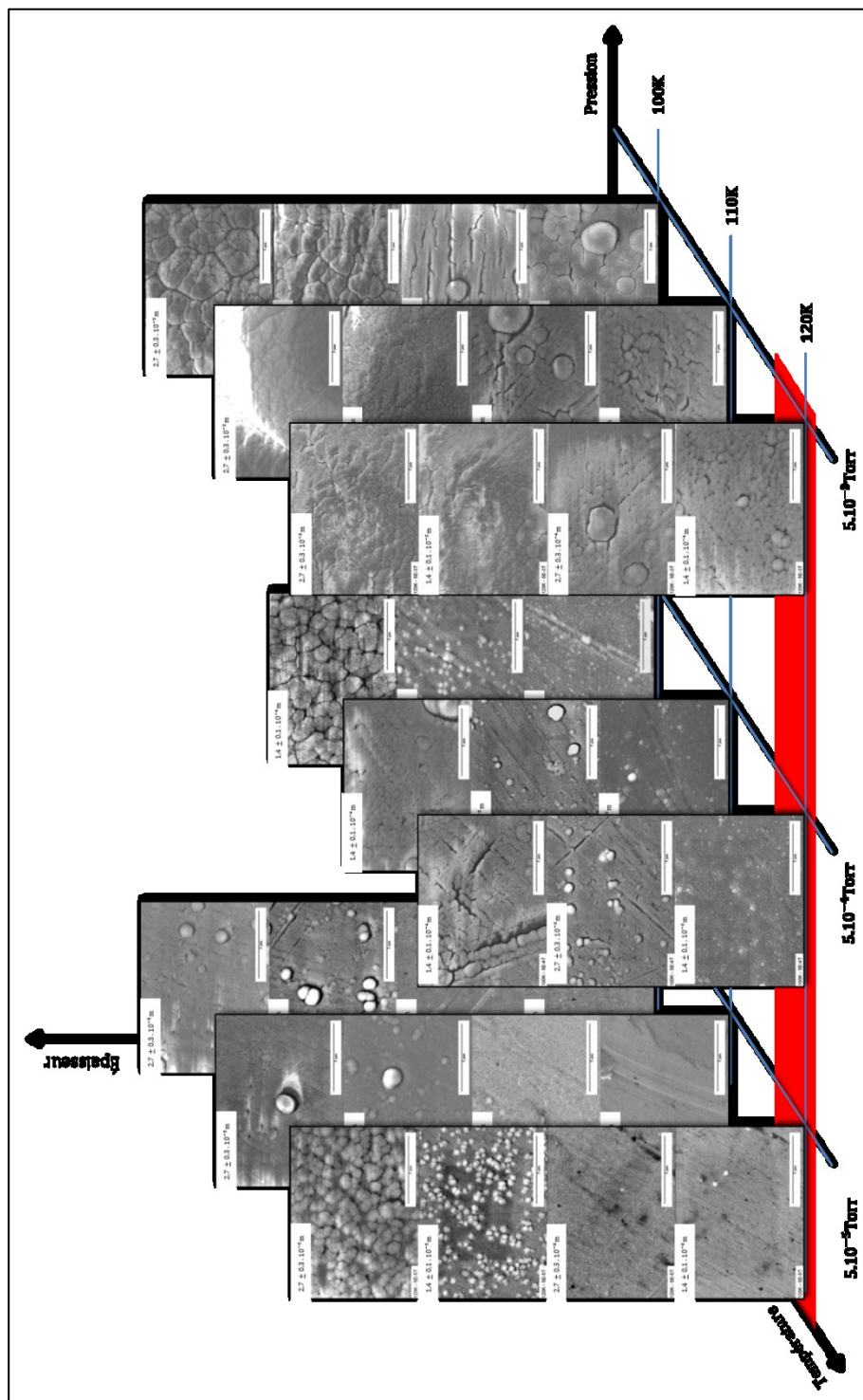


Figure 82 : Résumé des observations des films amorphes.

Aux pressions investiguées de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr à des températures de 100 K, 110 K et 120 K. La séquence particulière à 120 K est encadrée en rouge.

#### 4.3.5.1 Les anomalies morphologiques à 120 K

Ce paragraphe traite des dépôts effectués à 120 K, aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr.

$\Rightarrow$  *Observations des films à 120 K*

Les images ci-dessous présentent les films déposés à 120 K (Figure 83) dans les limites des conditions de déposition présentées précédemment. Les caractéristiques morphologiques de cette zone sont celles des films amorphes de Zone1, identifiables par une rugosité importante, rappelant l'apparence d'un chou-fleur. La croissance des grains les plus gros, par interception de flux, et l'existence de grandes crevasses confirme son appartenance à la morphologie de Zone1. Néanmoins, la Figure 83 présente un comportement tout à fait inattendu lorsqu'à  $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m, une nouvelle croissance d'amas est observée. Ceux-ci sont répartis de manière relativement homogène sur toute la surface et croissent au détriment du film plat sous-jacent ( $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m et  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr). Les amas semblent très rugueux, constitués d'autres amas nanométriques leur conférant un aspect cotonneux. Ils croissent sur un tapis de glace préexistant de type Zone1 où les grains sont significativement plus petits. À l'épaisseur la plus importante observée, les nouveaux amas créent un film continu (i.e. une nouvelle surface) de morphologie Zone1, ayant remplacé entièrement le film initial. À haute pression ( $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr), ce phénomène n'est pas clairement observé. L'évolution des films avec la pression et l'épaisseur croissantes est identique à celle des films précédents : - plus la pression augmente, plus la taille des grains diminue et – plus l'épaisseur du film augmente, plus la taille des amas augmente.

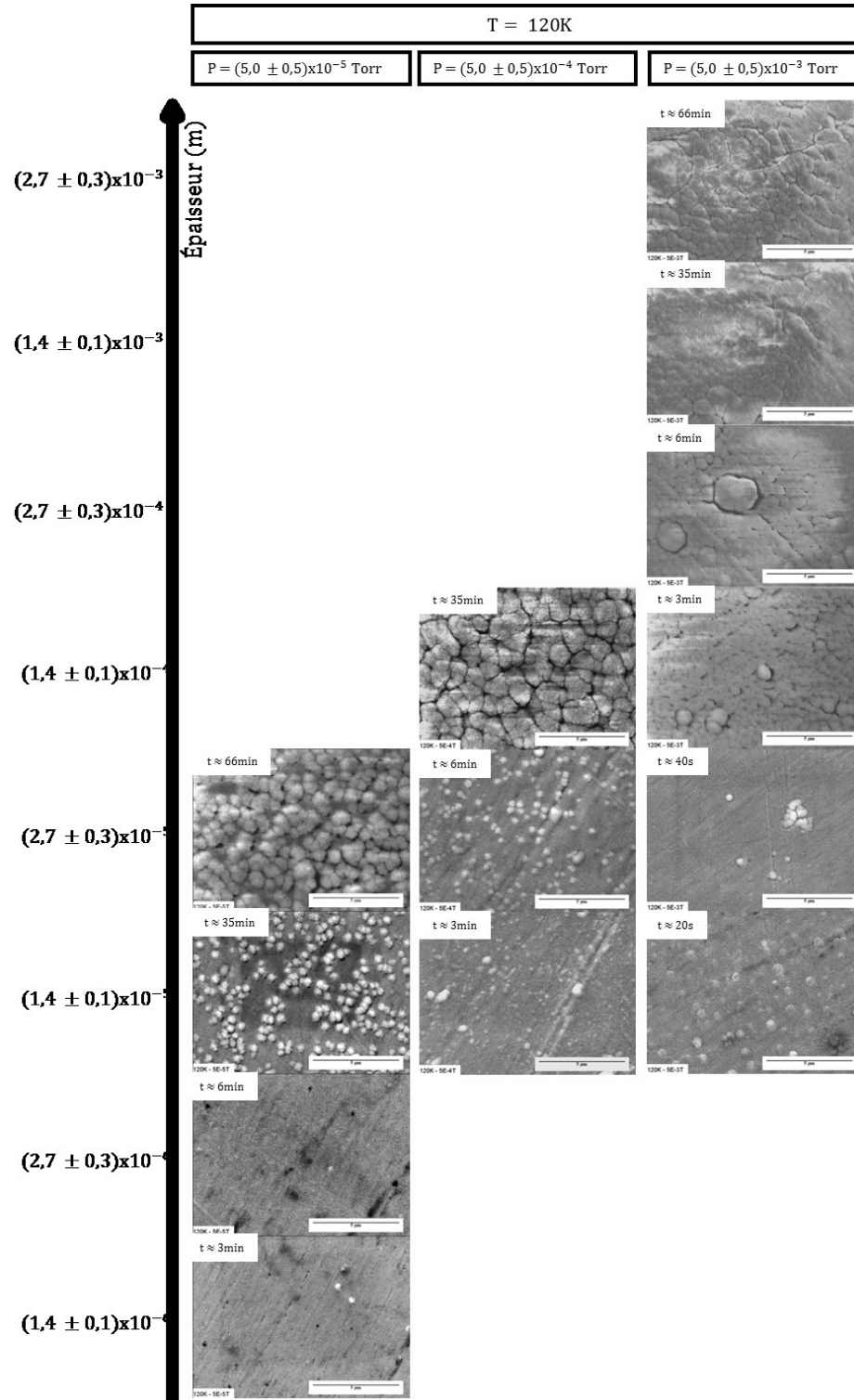


Figure 83 : Dépôts épais de glace à 120 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de dépôt sont respectivement, de gauche à droite,  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr.

#### 4.3.5.1.1 Données extraites des films à 120 K

En suivant les mêmes traitements d'image que pour les films cristallins, il a été possible d'analyser l'évolution de la taille des grains et la densité surfacique de ceux-ci en fonction de la température, pression et épaisseur du film. Comme précisé plus haut, la température est le paramètre fixé : les graphiques présentent ainsi les variations de  $S$  et  $N_S$  des nouveaux amas à pression de déposition fixe en fonction de  $e$  croissant. De même que précédemment,  $S$  des nouveaux amas est extraite manuellement et la longueur la plus fréquente (d'une cinquantaine de grains) est représentée sur le graphique, les barres d'erreurs représentant la largeur de la distribution associée. Ici,  $N_S$  des nouveaux amas est extrait par automatisation de localisation des maxima locaux. À cause de la faible résolution de l'image, nombreux sont les détails inaccessibles à l'échelle nanométrique telle la possible porosité (bien qu'à 120 K, ceux-ci s'effondrent et créent un film dense(80)), rendant les  $SS$  incalculables. De même que précédemment, les courbes de tendance ont été extraites sur les nouveaux amas afin d'extraire les mécanismes de croissance sous-jacents.

Comme précédemment, cette section s'organise de la manière suivante : le premier graphique exprime l'évolution de la taille des nouveaux grains  $S$  en fonction de l'épaisseur  $e$  du film. Le deuxième graphique présente  $N_S$  des nouveaux grains sur une surface de  $1\text{cm}^2$  en fonction de l'épaisseur  $d$ . Les données sont présentées selon des axes logarithmiques afin de visualiser l'ensemble des résultats.

Les dépôts effectués à  $T = 120\text{ K}$  sur l'or et à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}\text{ Torr}$  (marqueur bleu cercle) et  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}\text{ Torr}$  (marqueur vert en triangle) : les données et analyses sont extraites de 3 expériences identiques. Etant donné que le phénomène n'est pas visible à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}\text{ Torr}$ , seules les deux premières pressions sont rapportées (Figure 84).

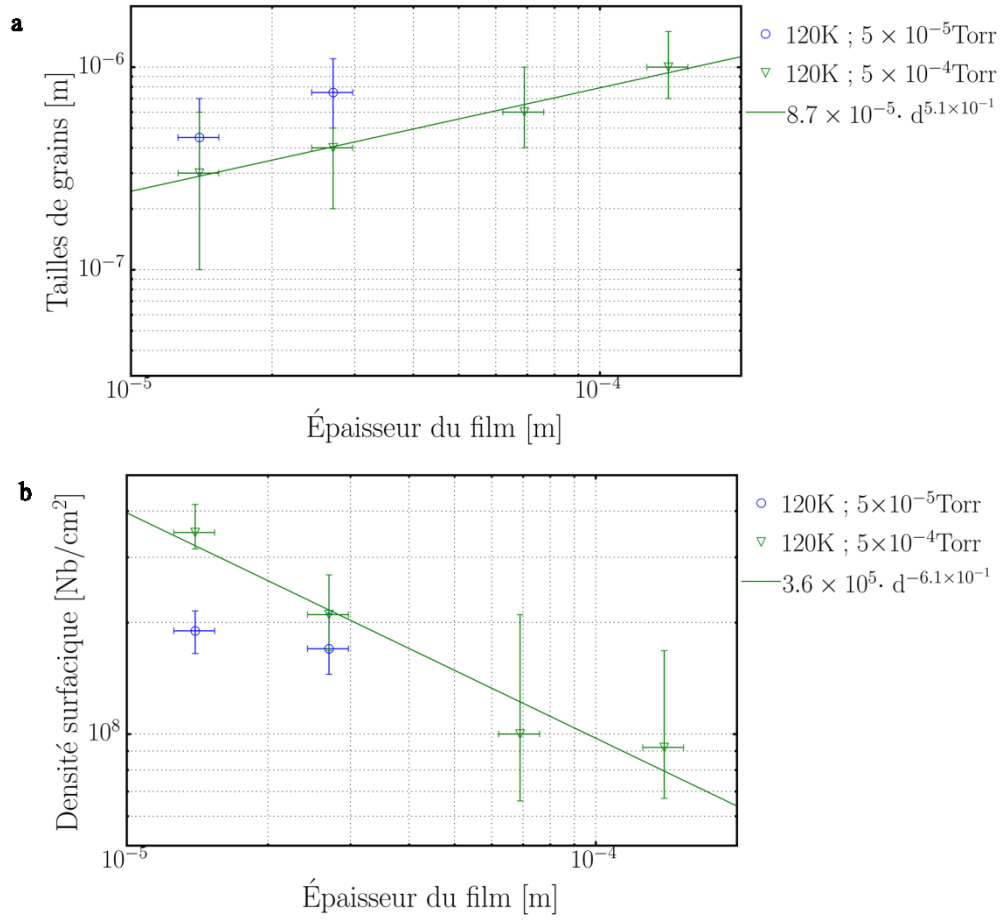


Figure 84 : Résultats des analyses morphologiques des dépôts à 120 K (des nouveaux amas). Analyse des dépôts à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr de a)  $S(d)$  et b)  $N_S(d)$ .

$\Rightarrow$  Données extraites des films à 120 K

Comme il a été développé plus haut, ces données ne décrivent pas les films dans leur globalité et ne traitent que des grains de l'ordre de la centaine de nanomètres ayant crûs sur le premier film d'une dizaine de microns d'épaisseur. Dans les conditions de nos observations, les tailles des nouveaux grains varient globalement de  $\sim 2 \times 10^{-7}$  m à environ  $\sim 1 \times 10^{-6}$  m. La densité en nombre quant à elle, est très faible comparativement aux dépôts précédents (de 130 K à 160 K), variant dans une plage entre  $1 \times 10^8$  et  $4 \times 10^8$  grains dans  $1\text{cm}^2$ . Cela est dû au fait que seuls les nouveaux amas sont détectés alors que le film sous-jacent comprend de bien plus nombreux grains.

De façon générale, les données obtenues concordent avec les attentes espérées d'évolution de  $S$  et  $N_S$  sur les deux pressions analysées. Ainsi, il peut être observé sur les Figures 83 et 84 que globalement :- à température et pression fixées, la taille des nouveaux grains croît avec l'épaisseur suivant une loi de puissance d'exposant inférieur à 1; - à température et épaisseur fixes, la taille des grains augmente avec la diminution de pression de déposition. Comme précédemment, les tendances sont inversées pour l'évolution de  $N_S$  (pour plus de clarté, le Tableau 15 ci-dessous résume l'évolution des trois caractéristiques étudiées). Il est intéressant d'observer que toutes les variables (car elles sont dépendantes les unes des autres) suivent des lois de puissance, comme attendu et expliqué dans la première partie à propos de la croissance des grains sur le mica.

Tableau 15 : Tendances observées (à 120 K) pour  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  en fonction de  $P$ ,  $T$  et  $d$ .

$T_{\text{fixe}}$	$P_{\text{fixe}}$	$d \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$
$T_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$P \uparrow$	$S \downarrow, N_S \uparrow, SSA \uparrow$

#### 4.3.5.2 Discussion sur les films déposés à 120 K

On observe, comme précédemment et comme attendu, des tendances similaires entre les comportements de croissance pour les deux pressions de déposition testées. Par simple observation, les mêmes tendances sont observées pour les films déposés à  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, sans avoir pour autant, pu chiffrer ces phénomènes à cause du faible contraste entre les grains. Ainsi, les mêmes mécanismes de croissance sont en jeu, présentant possiblement un mécanisme de type Zone1, où les grains croissent de façon conique. À 120 K, le ratio  $T_S/T_F$  est de 0,44, ce qui situe la déposition dans la Zone1. Comme il a été observé, à pression fixée,  $S(d)$  augmente alors que  $N_S(d)$  diminue (signifiant qu'il n'y a pas de nouvelle nucléation durant la croissance) : les grains initiaux compétitionnent entre eux afin de survivre et suivent une loi de puissance tel que supposé lors d'un mécanisme de Zone1 (186). Le mécanisme de Zone1 inhibe la notion de diffusion et se base uniquement sur la taille des grains, du défaut, de l'impureté interceptant le flux incident. Ici, les ratios théoriques  $\frac{L_{\text{moy}}}{L_{\text{ensevelissement}}} (> 4 \times 10^1)$  prédisent que la morphologie est menée par l'ensevelissement des molécules adsorbées, où leur point d'impact devient leur point d'incorporation. Cependant, à 120 K, la présence d'amas ainsi que l'augmentation de  $S$  des nouveaux grains avec la diminution de pression, exprime l'existence d'un paramètre permettant la

diffusion surfacique des molécules adsorbées. En effet, il est totalement exclu d'imaginer que ce comportement résulte d'un dépôt d'impuretés, ou de la création de défauts, apparaissant à une épaisseur critique équivalente lors des 9 expériences de déposition, non seulement sur l'or ainsi que sur le mica, et recouvrant entièrement la surface.

Avant d'entamer la discussion sur les hypothèses des processus mécanistiques, il est intéressant de faire un rappel sur les particularités de la glace à 120 K, formées par condensation de la vapeur. C'est à cette température que, par spectroscopie (187), par DSC (188) ou par BET (83,189), l'effondrement des pores est observé, menant à une réorganisation du réseau, et à la densification des films poreux (69). Morphologiquement parlant, seuls Thurmer & Bartlet (71) ont observé les films épais de glace à 120 K et ont exposé l'apparition de clusters nanométriques sur des films de 6nm d'épaisseur lors d'une présentation, sans pour autant ne faire aucune remarque spécifique sur ce phénomène.

Plusieurs effets semblent pouvoir être à l'origine de l'apparition des amas et les explications ci-dessous sont des suggestions face aux processus atomiques extraits des observations micrométriques microscopiques. Le paramètre critique semble être l'existence d'un nouveau substrat de glace sur lequel se produit la nucléation d'amas et se développe un nouveau film. La nécessité d'une épaisseur minimale (critique ?) indique deux hypothèses : - soit l'éloignement du substrat, hypothèse écartée plus tôt car cet effet est observé sur les deux substrats (ainsi que celui de Thurmer & Bartlet (71)) et que les épaisseurs initiatrices de ces amas sont extrêmement importantes, et ne contiennent que peu d'informations sur celui-ci, - soit le changement des conditions à la surface (une température plus élevée ou une densification plus importante, présentant un nouveau réseau). Ainsi, la condensation permettrait l'augmentation locale de la température ainsi qu'une mobilité accrue (localement) des molécules adsorbées, menant à d'infimes regroupements qui croissent rapidement grâce au mécanisme Zone1. Etant donné que la vitesse d'enfouissement influe sur la taille et l'épaisseur initiatrice du film sous-jacent, on peut en déduire que la mobilité compétitionne, de près, avec la vitesse d'enfouissement (expliquant pourquoi il est difficile de voir la transition à haute pression). Cela est, d'autant plus plausible, que la différence de température entre les films, déposés à  $5 \times 10^{-5}$  Torr et  $5 \times 10^{-3}$  Torr à  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m, ne représente qu'environ 2 degrés d'écart, autrement, n'apportant que 15% de plus de

vitesse de diffusion, non suffisant pour compenser une vitesse d'enfouissement 100 fois plus importante.

En résumé, l'évolution de  $S(d)$  et  $N_S(d)$  des nouveaux grains suivent les tendances espérées de lois de puissance, caractéristiques de la croissance conique de la Zone1. Ce même effet est observé pour le film plat sous-jacent, sans pour autant pourvoir quantifier les tailles et densités en nombre de celui-ci. L'effet observé d'apparition d'amas, peut ainsi être imputé à un possible changement de température de surface (porosité, mauvaise conductivité thermique, apport d'énergie thermique due à la condensation) induisant une augmentation locale de la mobilité à l'origine d'amas nanométriques. Ceux-ci, par interception de flux, croissant plus rapidement que le film plat sous-jacent, créent la nouvelle surface.

Cela conclut sur la morphologie des films à 120 K. Pour finir l'observation des résultats, le prochain paragraphe traite des films amorphes déposés entre 100 K et 110 K.

### **4.3.6 Les films amorphes (100 K – 110 K)**

Ici, est étudiée la morphologie amorphe classique par déposition de glace à 100 K et 110 K.

#### **4.3.6.1 Morphologie des films amorphes**

Les images ci-dessous présentent les films déposés à 110 K (Figure 85) et 100 K (Figure 86) dans les limites des conditions de déposition présentées précédemment. Les caractéristiques morphologiques de cette zone sont celles des films amorphes de Zone1, identifiables par une rugosité importante, rappelant l'apparence d'un chou-fleur ainsi que de nombreux défauts, crevasses et de grandes disparités de grains.

À température et pression fixées, on observe qu'à faible épaisseur, les films apparaissent plats, peu contrastés, épousant le substrat et ses défauts. Plus l'épaisseur augmente, plus les grains rugueux se dessinent et croissent, et leur distribution de taille couvre toutes les valeurs jusqu'à quelques microns de diamètre. Les crevasses peuvent largement atteindre 3 $\mu$ m de longueur et tapissent le film aléatoirement.



Ici, il n'a pas été possible d'analyser, en détails, les croissances individuelles des grains, mais une courte discussion qualitative (sur les attentes morphologiques et les observations) est exprimée ci-dessous.

#### **4.3.7 Discussion sur les films amorphes**

Ici, le rapport  $T_S/T_F$  est compris entre 0,37 et 0,40, situant la déposition entre 100 K et 110 K, dans la Zone1. Il est ainsi attendu, une croissance par mécanisme d'interception du flux incident, ayant pour conséquence la croissance conique des grains, ainsi qu'une importante porosité. Dans ce processus, la diffusion est négligeable, et le point d'impact est essentiellement la position d'incorporation. Ce mécanisme correspond parfaitement aux observations faites sur les Figures 85 et 86, décrivant la glace, et son comportement de croissance, identique aux non-métaux, métaux et oxydes... décrits dans la MSZ. Pour finir, bien que, comme précisé précédemment, il est impossible de discerner la nanoporosité auxquelles font référence Isokoski (69), Bossa (190) et Horimoto (189), les effets de charge observés témoignent de l'emprisonnement des électrons dans la glace, dû à celle-ci et au caractère non-organisé du solide.

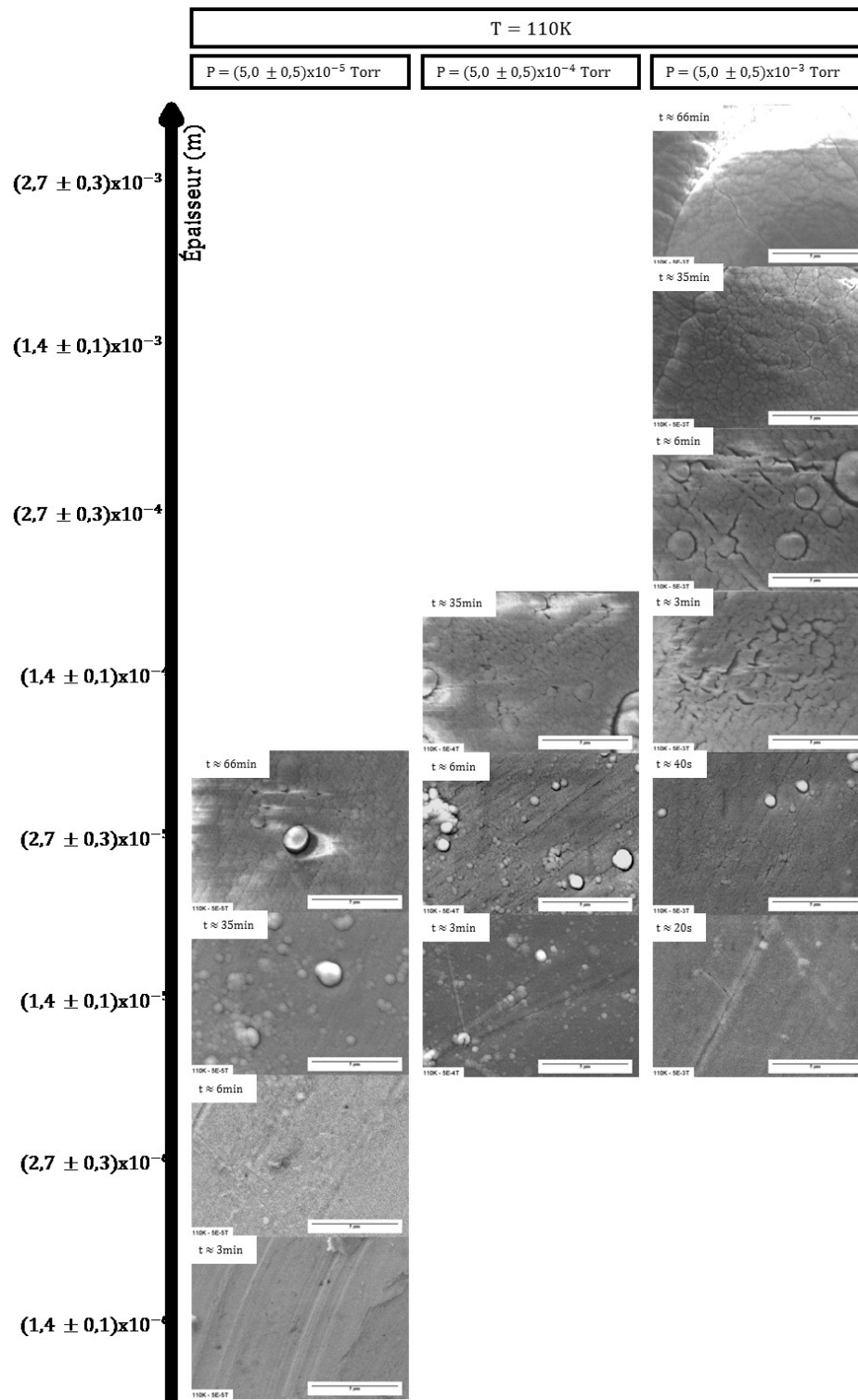


Figure 85 : Dépôts épais de glace à 110 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de déposition sont respectivement, de gauche à droite,  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr.

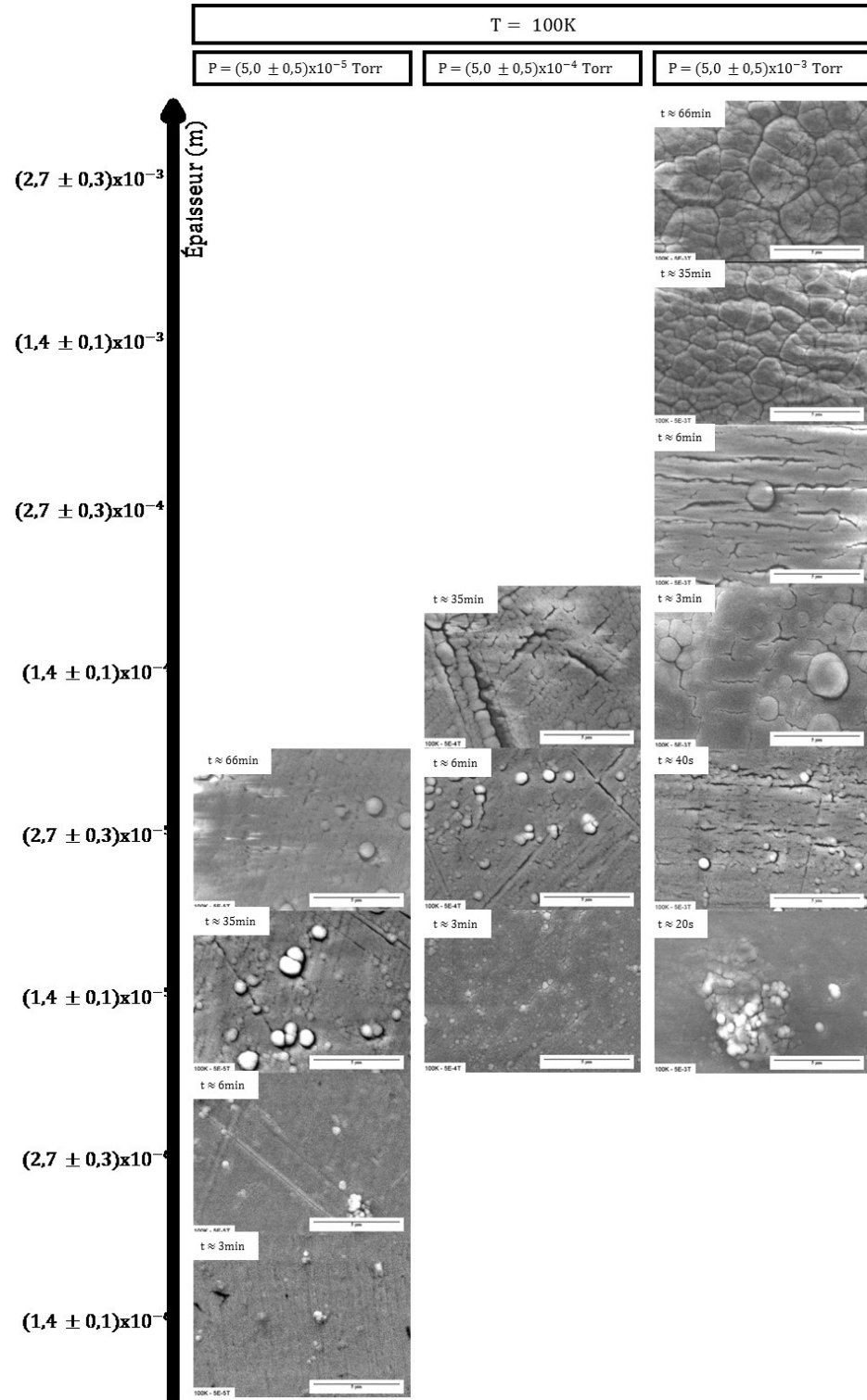


Figure 86 : Dépôts épais de glace à 100 K sur l'or, en fonction de l'épaisseur.  
 Les pressions de déposition sont respectivement, de gauche à droite,  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ Torr}$  et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ Torr}$ .

#### 4.3.8 Remarque sur les tendances observées

Il est intéressant de faire un dernier point sur les tendances observées de l'évolution des caractéristiques exhibées. Ici, seule la taille des grains est reportée et son évolution avec la pression ainsi que la température.

La Figure 87 a présente l'évolution de la taille des grains en fonction de la température, pour deux épaisseurs choisies. Les seules épaisseurs accessibles sous les trois pressions de déposition sont  $d = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m représentée par les lignes pleines et  $(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m, représentée par les lignes pointillées. La Figure 87 b quant à elle représente l'évolution de la taille des grains en fonction de l'épaisseur aux trois températures 130 K, 140 K et 160 K, uniquement à la pression de déposition de  $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr. Il est ainsi remarquable que les tendances espérées d'après les mécanismes de croissance tirés de la littérature que nos expériences sont en accord avec celle-ci (voir Tableau 17). Ainsi, plus la température augmente, plus les grains exhibent de grandes tailles (Figure 87 a), appuyant les mécanismes proposés de compétition entre diffusion (augmentée si T augmente) et l'enfouissement (à P constante). Dans ce cas, il est remarquable que les lois de puissance (le préfacteur et l'exposant) suivent une logique claire. Ainsi, les deux paramètres augmentent avec la diminution de température, néanmoins les écarts de variation (du préfacteur et de l'exposant) en fonction de l'écart en température restent un mystère. Il est cependant, comme préalablement, possible d'évaluer grossièrement les caractéristiques physiques ( $S$ ,  $Ns$  et  $SS$ ) pour des conditions de déposition comprises au sein et aux alentours des conditions utilisées ici. Enfin, comme espéré, lors d'une diminution de pression (pour une même épaisseur),  $S$  diminue drastiquement (Figure 87 b). Il est à noter que les expériences réalisées à 130 K suivent les mêmes tendances, non seulement car le film doit être plus chaud que 130 K, mais aussi que la compétition diffusion-ensevelissement est la principale raison de façonnage du film.

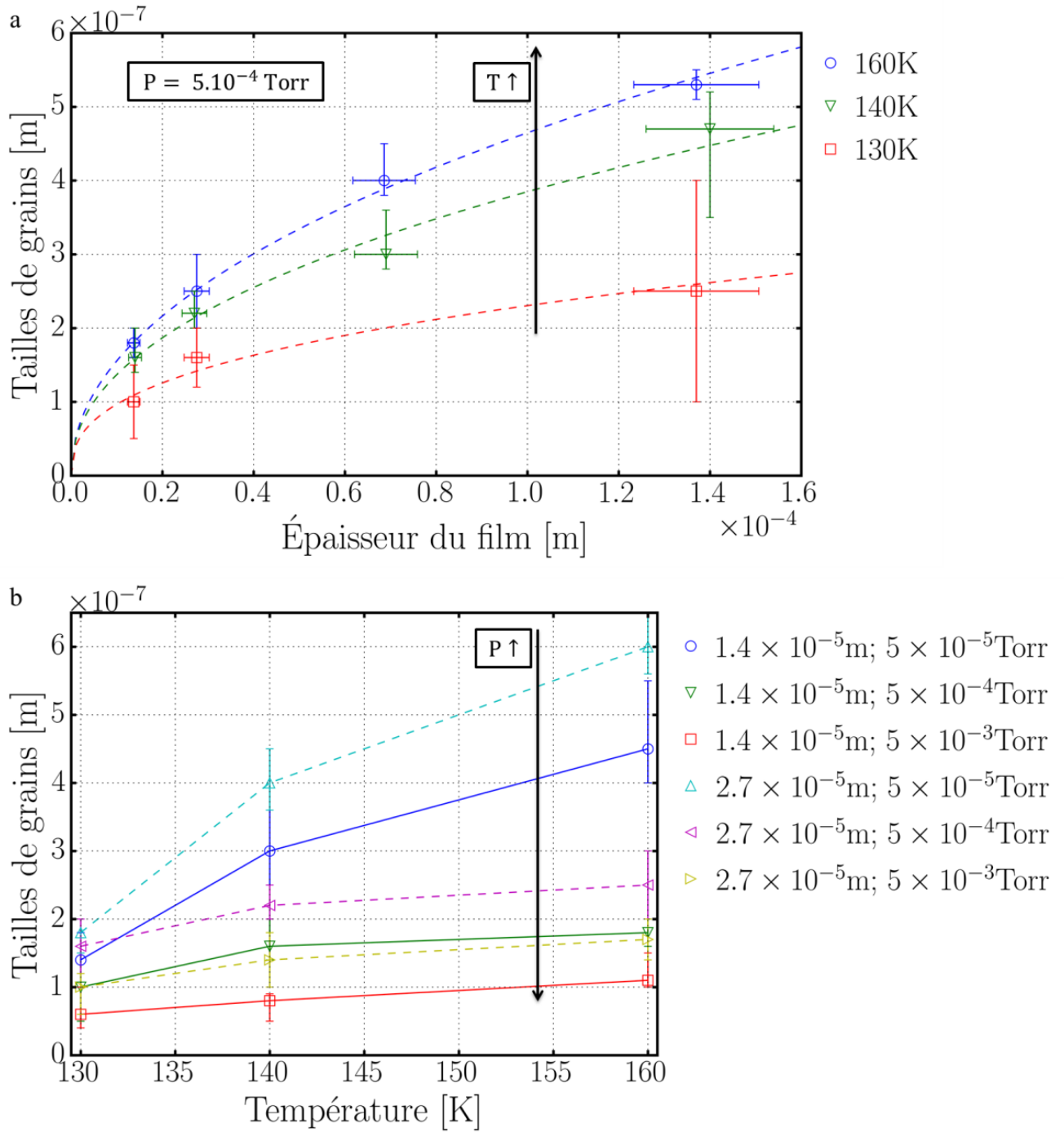


Figure 87 : Tendances suivant T et P variables.

a) Évolution de  $S(d)$  en fonction de la température, à (lignes pleines)  $d = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$  m et (lignes pointillées)  $d = (2,7 \pm 0,3) \times 10^{-5}$  m. La pression augmente à l'inverse de la taille des grains et b) Évolution de  $S(d)$  en fonction de l'épaisseur à pression fixée ( $P = (5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr) selon trois températures de déposition (130 K, 140 K et 160 K).

### 4.3.9 Conclusions sur les dépôts épais de glace déposés entre 100 K et 180 K

Un rapide rappel des attentes sur les morphologies des films épais est résumé ci-dessous dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Attentes et observations des morphologies pour les films épais.

Température	Ratio $T_S/T_F$	SS ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Morphologie observée dans la littérature	Mécanismes de croissance (MSZ)
100 K - 130 K Amorphe	0,37 - 0,48	$2 \times 10^5 - 4 \times 10^6$	Cônes Film nanoporeux (67,68)	Zone1 et ZoneM
130 K - 140 K Transition	0,48 - 0,51	$9 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	Cônes Grains hexagonaux	ZoneM et Zone2
140 K - 180 K Cristalline	0,51 - 0,66	$1 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	Grains hexagonaux (5,78)	Zone2

Deux (voire trois) morphologies étaient attendues suivant le diagramme de la MSZ (Zone1, M et 2). Les mécanismes atomistiques détaillés plus haut, et dans le Chapitre 2, nous ont permis d'établir les conséquences attendues des conditions de déposition sur la morphologie des films. Le Tableau 17 ci-dessous résume qualitativement les tendances espérées.

Tableau 17 : Tendances espérées pour  $S$ ,  $N_S$  et  $SS$  en fonction de  $P$ ,  $T$  et  $d$  fixés.

$T_{\text{fixe}}$	$P_{\text{fixe}}$	$d \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$
$T_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$P \uparrow$	$S \downarrow, N_S \uparrow, SSA \uparrow$
$P_{\text{fixe}}$	$d_{\text{fixe}}$	$T \uparrow$	$S \uparrow, N_S \downarrow, SSA \downarrow$

Ce dernier point résume les attentes, mais aussi les observations faites des films épais. Les résumés de chaque zone morphologique identifiée suivent avant une conclusion générale et la proposition d'un diagramme de morphologie dans les conditions de déposition utilisées.

#### 4.3.9.1 Abrégé des conclusions tirées des observations sur les films épais

##### ⇒ *Influence du substrat*

En résumé, le substrat n'a d'effet que si les processus de diffusion à la surface de celui-ci sont suffisants pour être le facteur essentiel menant la nucléation, ainsi qu'en partie de la croissance. Pour les conditions testées, seule la température de 180 K permet cet apport d'énergie nécessaire, d'où l'absence totale de différences morphologiques sur l'or et le mica à la température de 160 K et aux températures inférieures.

##### ⇒ *Films cristallins*

Les films cristallins sont les films déposés entre 180 K,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr et 140 K,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr. Ils se caractérisent par des grains hexagonaux (ou polygonaux) entremêlés et exposent le plan {0001} (quasi) parallèle au substrat et au vide (excepté sur le mica où à 180 K, il est possible d'observer, en plus, les faces prismatiques). La phase cristalline hexagonale est évidemment dense néanmoins, certaines images montrent que l'enchevêtrement des grains crée une certaine microporosité aux grains de joints. L'évolution des caractéristiques en fonction de la température, de la pression et de l'exposition (épaisseur), suit les tendances espérées (voir Tableau 18 ci-dessus). La MSZ situe ces dépôts dans la Zone2, et des mécanismes de croissance de ceux-ci (dominé par la diffusion) correspondent à la croissance proposée pour cette zone. Enfin, il est à noter que nos résultats de SS concordent avec les données de la littérature, ainsi, non seulement nos films, mais aussi les approximations utilisées, sont valables afin de décrire la morphologie générale des dépôts de laboratoires effectués dans ces conditions, et celles alentours, telles que trouvées dans la littérature. Pour finir, si le but d'une expérience est de simuler la surface neigeuse, il est possible de déposer les films dès 180 K jusque 160 K, afin de travailler avec une surface ayant une SS représentative de la neige naturelle.

##### ⇒ *Films de transition*

La morphologie de ces films (déposés entre 140 K,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr et 130 K, jusque  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr) est un hybride entre les morphologies de Zone2 et de Zone1, exhibant des grains micrométriques partiellement facettés et nanométriques rugueux. Cette morphologie provient de la

compétition serrée, à ces températures, entre les phénomènes de diffusion et d'enfouissement. Bien qu'il ne soit pas possible de statuer précisément de la nature cristalline (et amorphe) des films, l'existence d'arêtes, même à la température de consigne de 130 K (au maximum 136 K), démontre d'une cristallinité partielle. Comme précédemment, les comportements de croissance de  $S(d)$ ,  $N_S(d)$  et  $SSA(d)$ , pour les deux températures et les différentes pressions de déposition, correspondent aux tendances attendues.

#### ⇒ *Films à 120 K*

Les films déposés à 120 K, aux pressions de  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr sont les plus surprenants. Alors que la vitesse de diffusion est supposée négligeable face à la vitesse de déposition, le phénomène de condensation (exothermique) ainsi que la faible conductivité mènent à l'augmentation de la diffusion locale et au développement d'amas tapissant la surface du film. Le film sous-jacent, peu contrasté, apparaît plat et par un mécanisme de Zone1, les nouveaux amas prennent le dessus sur ce dernier, créant un nouveau film.

#### ⇒ *Films de Zone1*

Les films de Zone1 déposés à 100 K et 110 K (aux trois pressions de déposition) présentent des morphologies tout à fait similaires à celles décrites pour les autres composés (oxydes, métaux, non-métaux...), déposés à faible température, par la MSZ. Ils exhibent une rugosité importante et nombreuses aspérités et crevasses provenant de l'interception du flux incident et de l'absence de diffusion.

### 4.3.9.2 Conclusion générale sur les glaces épaisses de laboratoire

Grâce à ces observations, il est possible de statuer que la glace suit majoritairement le diagramme de la MSZ, faisant de celle-ci un solide moléculaire commun. En effet, bien qu'elle présente quantité d'anomalies (voir Chapitre 1), sous ces conditions de déposition, la nature chimique et les interactions spécifiques associées n'entrent plus en jeu. Les morphologies arborées par les films épais de glace peuvent être déduits uniquement grâce aux conditions de déposition (P et T), et l'ajustement des



propriétés voulues ( $S$ ,  $N_s$  et  $SSA$ ) est accessible grâce à l'épaisseur du film déposé. Tout se joue donc sur le ratio  $\frac{L_{moy}}{L_{ensevelissement}}$  pouvant facilement être manipulé par l'expérimentateur.

Une seule exception à cette règle est la présence d'un film à deux croissances à 120 K, où l'apport énergétique de la condensation permet d'accéder à une mobilité localisée et de concurrencer la vitesse d'ensevelissement.

La Figure 88 ci-dessous résume les zones morphologiques rencontrées dans nos conditions de déposition.

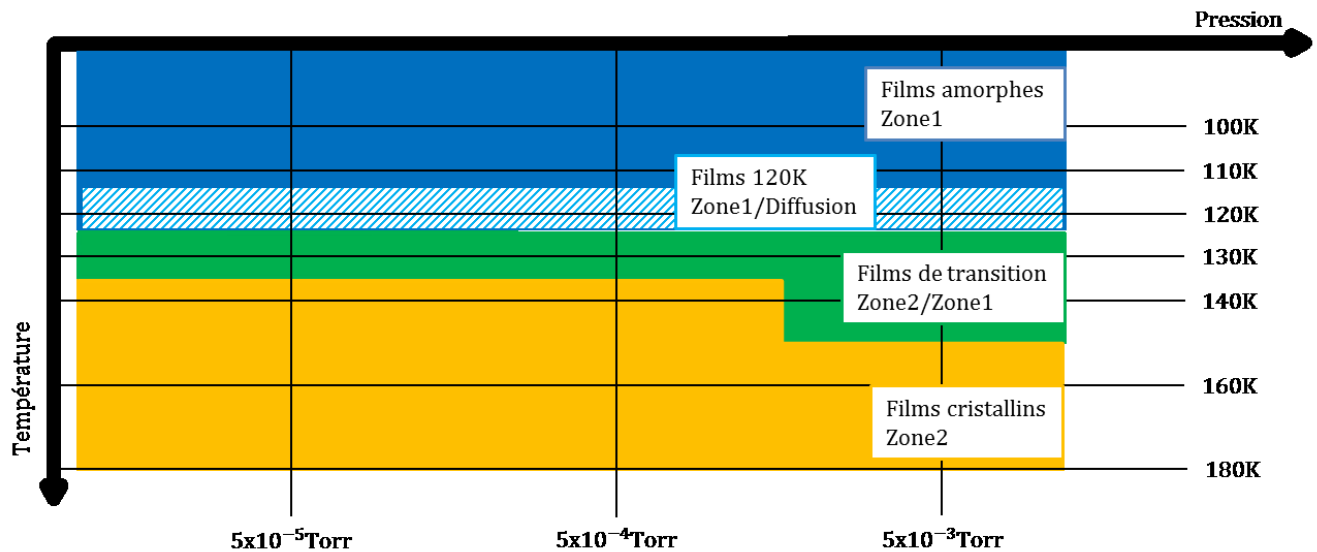


Figure 88 : Diagramme de morphologie pour les glaces de laboratoires.

Les dépôts sont faits entre 100 K et 180 K à  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  Torr,  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$  Torr et  $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  Torr, et les conditions alentours. La troisième dimension n'est pas représentée puisqu'elle n'affecte pas la morphologie.

## Conclusion

Les objectifs de cette thèse étaient de contribuer à une meilleure connaissance des caractéristiques morphologiques des films de glace préparés en laboratoire, de mettre à jour leurs mécanismes de nucléation, croissance et d'identifier leurs similitudes et différences avec les glaces atmosphériques et interstellaires. Le but ultime étant évidemment d'établir un nouveau diagramme de morphologie des glaces, dépendant uniquement des paramètres manipulables par les expérimentateurs et influents la morphologie. Les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations permettent ainsi d'exprimer les propriétés morphologiques des dépôts de glace déposés entre 100 K et 183 K (à des pressions entre  $5 \times 10^{-5}$  Torr et  $5 \times 10^{-3}$  Torr) et d'extrapoler celles-ci aux conditions de déposition pertinentes pour le milieu naturel.

Il a, pour cela, dans un premier temps, été nécessaire d'étudier les dépôts à haute température, où la mobilité de surface permet la diffusion des molécules d'eau et leur réorganisation menant à la formation de cristallites individuelles (localisation, morphologie, densité surfacique...). Cela a permis de conjecturer sur les mécanismes de nucléation et de croissance suivants les conditions de déposition et les substrats utilisés. Dans un deuxième temps, l'étude des films épais, à plus basse température, a permis d'obtenir une vue d'ensemble des caractéristiques (morphologie, densité en nombre de grains et surface spécifique) des films déposés sous vide et leurs mécanismes de croissance, ainsi que de les comparer aux morphologies attendues telles que proposées par le diagramme de la MSZ.

Il a ainsi été observé qu'à 180 K et au-delà, le substrat influe grandement sur la localisation des cristallites, et sur les mécanismes de nucléation. Grâce à l'observation appliquée des dépôts sur le substrat minéral qu'est le mica muscovite, les défauts et rugosités convexes assistent grandement la nucléation hétérogène, voire semblent être l'unique raison de la facilité de nucléation sur la surface après quelques minutes d'exposition. La grande surprise de cette thèse réside clairement dans

l'observation, encore inconnue, d'une nouvelle phase métastable visqueuse au milieu du no-man's land, à 183 K et  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Par démouillage spinodal, ce film donne lieu à l'établissement des germes cristallins tapissant la surface après 70 minutes d'exposition, faisant de la muscovite un très mauvais agent nucléant. De par le mécanisme de nucléation hétérogène de Vague1 et de démouillage spinodal (pour la Vague2), il est impossible de déterminer une fréquence de nucléation, au contraire des phénomènes de nucléation sur l'or. En effet, à cause des faibles interactions entre eau et or, un mécanisme de nucléation homogène de la glace sur l'or prend place. Pour finir, la croissance des cristaux dans nos conditions est lente, suggérant des taux d'incorporation très faibles ( $10^{-6} < \alpha_{incorp} < 4 \times 10^{-3}$ ) sur les deux substrats, confirmant que la croissance est bien une propriété de la glace et de son environnement (et non des supports choisis).

En ce qui concerne les films épais cristallins, même à 180 K où le substrat a une influence, la Vague2 sur le mica ainsi que les dépôts sur l'or à 140 K et 160 K présentent les mêmes caractéristiques de cristaux hexagonaux et polygonaux entremêlés. Les caractéristiques des dépôts sont celles attendues par la MSZ : les SS diminuent avec l'épaisseur et la diminution de température (i.e.  $S$  en fait de même et  $N_S$  a le comportement inverse) et la croissance suit le mécanisme de Zone2. Grâce à ce type de déposition, il est ainsi possible de créer des surfaces de glace de SS similaires à celles des glaces atmosphériques. Autour de la température de transition vitreuse (cristalline), une zone de transition est observée, exhibant des grains partiellement facettés, suggérant une croissance de grains Zone1/Zone2. Enfin, les films amorphes présentent deux morphologies distinctes bien que seul un mécanisme de croissance (de Zone1) soit en vigueur. Alors qu'aux températures inférieures à 110 K, les dépôts exhibent des morphologies classiques en 'chou-fleur', les films à 120 K, déposés à faible pression présentent, à une épaisseur critique (dépendante de la pression de déposition), des surfaces parsemées d'amas de quelques centaines de nanomètres qui, par interception de flux, croissent et créent le nouveau film. Le mécanisme supposé est l'accroissement local de diffusion grâce à l'élévation de température due à la condensation.

Il est à prendre en compte que ce travail et les hypothèses mécanistiques proviennent uniquement de l'observation des morphologies induites par les phénomènes moléculaires. Bien que ces déductions

soient tirées par des ‘chemins indirects’, les processus atomiques proposés sont en accord avec les mécanismes proposés dans la littérature et dans les concepts théoriques.

Nombreux sont encore les questionnements à l’issue de cette thèse, en particulier sur les structures (cristallines ou amorphes) des films suivant nos conditions de déposition, ou encore les SS réelles exhibées par ces derniers (leur nano-porosités ou tout aspect non détecté au MEB). De plus, l’élargissement des conditions de déposition ( $T$ ,  $e$  ou encore  $P(H_2O)$  et  $P(H_2O-X)$ , étant un mélange gazeux pouvant être n’importe quel gaz atmosphérique) permettrait la possibilité d’extrapoler les tendances et créer un diagramme morphologique complet, particulièrement pour les pressions de déposition plus faibles utilisées par les spectroscopistes.

Cependant, les plus grands mystères restent liés à la découverte de cette nouvelle phase métastable et ses conséquences dans le domaine du diagramme de phase de l’eau et pourraient possiblement aider à l’interprétation des nombreuses anomalies présentées par celle-ci. Avant cela, il serait intéressant de s’atteler à la phase de stabilité de cette phase métastable en étendant les conditions d’expérimentation, de qualifier la nature de celle-ci et son épaisseur par RX, AFM ou méthodes acoustiques, ou encore d’explorer l’influence d’autres substrats minéraux. De plus, la caractérisation du démouillage de la surface pourrait largement être étudiée par spectroscopie IR, permettant de caractériser les interactions  $H_2O$ -substrat avec plus de rigueur, mais aussi permettant la comparaison de cette phase avec des phases préalablement identifiées dans la littérature.

## Annexes

### A1. Théorie cinétique des gaz : Calcul des temps dépositions et épaisseurs

Cette annexe détaille le calcul théorique de l'épaisseur des films, à partir des conditions de déposition connues de pression et température de l'eau gazeuse déposée, grâce à la théorie cinétique des gaz. Pour plus d'informations, se référer à '*Surface Science : An introduction*', Hudson (94).

1 – Nombre de molécules par volume :  $\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$  (molécules.m<sup>-3</sup>).

2 – Vitesse moyenne de l'eau gazeuse :  $\overline{v_{H_2O}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), avec  $m$ , la masse d'une molécule d'eau.

3 – Taux d'impact moléculaire :  $I = \frac{1}{4} \left( \frac{n}{V} \right) \overline{v_{H_2O}}$  (molécules.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

En approximant que sur 1cm<sup>2</sup>, il est nécessaire de déposer 10<sup>15</sup> molécules afin de recouvrir entièrement la surface (autrement dit déposer une monocouche) :

4 – Temps pour déposer une MC :  $t_{MC} = \frac{10^{15}}{I}$  (s).

5 – Nombre de MC :  $MC = \frac{t}{t_{MC}}$ , avec  $t$ , le temps de déposition en secondes.

Sachant qu'une distance oxygène-oxygène ( $R_{OO}$ ) dans la glace est d'environ  $\sim 2,8.10^{-10}$  m (191), il est ainsi possible d'obtenir l'épaisseur des dépôts :

6 – Épaisseur des films :  $d = \frac{MC}{2,8.10^{-10}}$  (m).

## **A2. Détails des résultats EDS des impuretés déposées sur les substrats**

En EDS (analyse dispersive en énergie), les deux substrats ont été sondés avec un faisceau accéléré à travers 6 kV. Les compositions ont confirmé celles trouvées par le XPS. Ici le but est de sonder la composition des impuretés.

Pour le mica, les impuretés convexes crues initiatrices de la Vague1 sont celles dues au processus de préparation du substrat et au 'grattage' de celui-ci (Figure 89 a). Elles exposent ainsi exactement la même composition que le substrat dans son entièreté (Figure 89 b).

La courbe rouge (Figure 89 b) est un spectre élémentaire obtenu grâce au survol de la rainure Figure 89 a. le spectre jaune est le spectre de référence d'une zone sans impuretés du substrat (Figure 89 b).

Pour l'or, les impuretés convexes typiques observées sous les cristaux de glace sont celles imaginées sur la Figure 90 a. Celle-ci est principalement composée de carbone et d'oxygène comme le montre le spectre en-dessous (Figure 90 b).

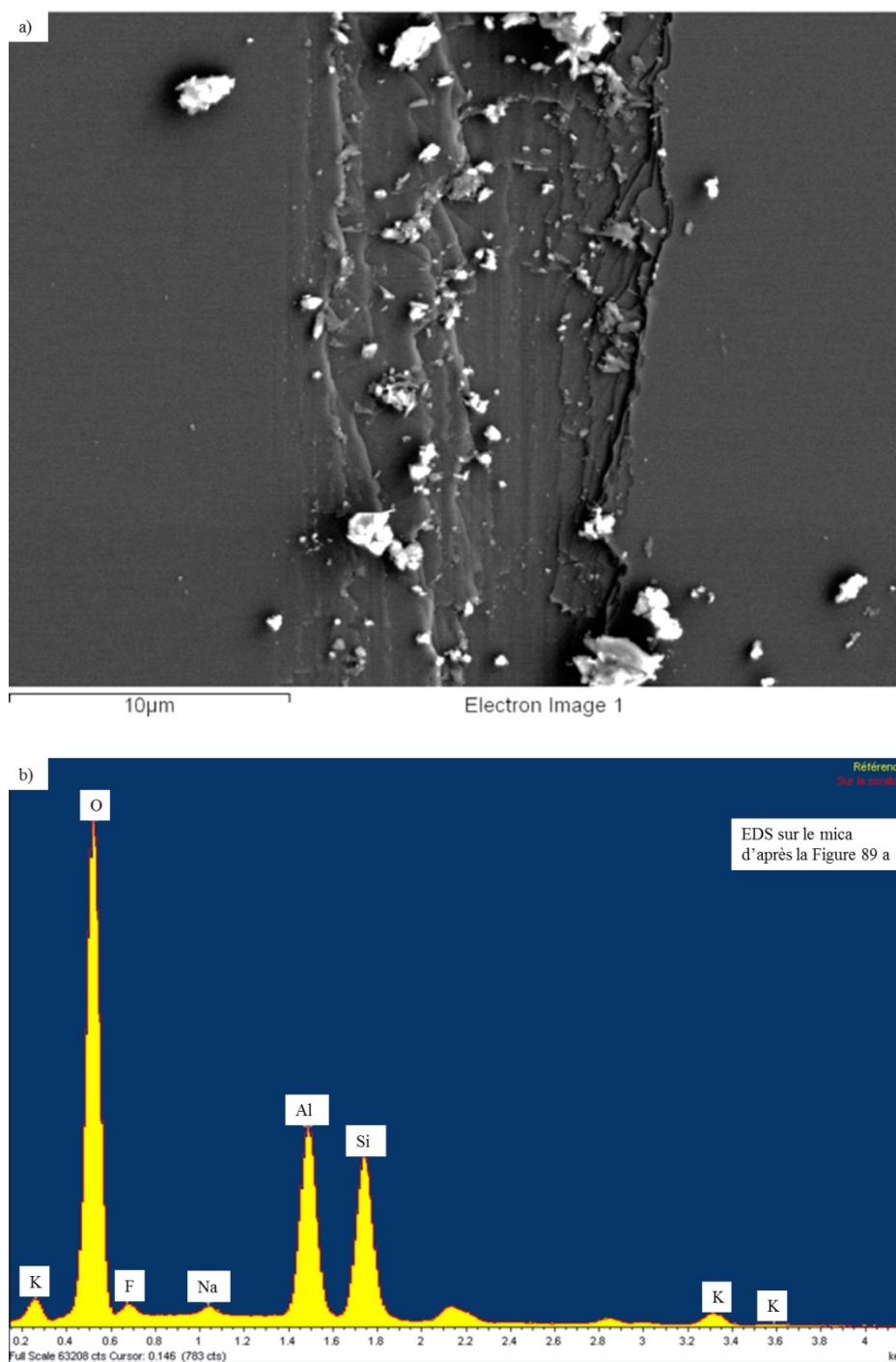


Figure 89 : Analyse EDS du mica et d'une rainure.

a) Image en microscopie électronique FEG d'une rainure sur le mica, b) Spectre EDS, en jaune, du substrat sans impuretés utilisé comme référence et en rouge, celui de la rainure de gauche.

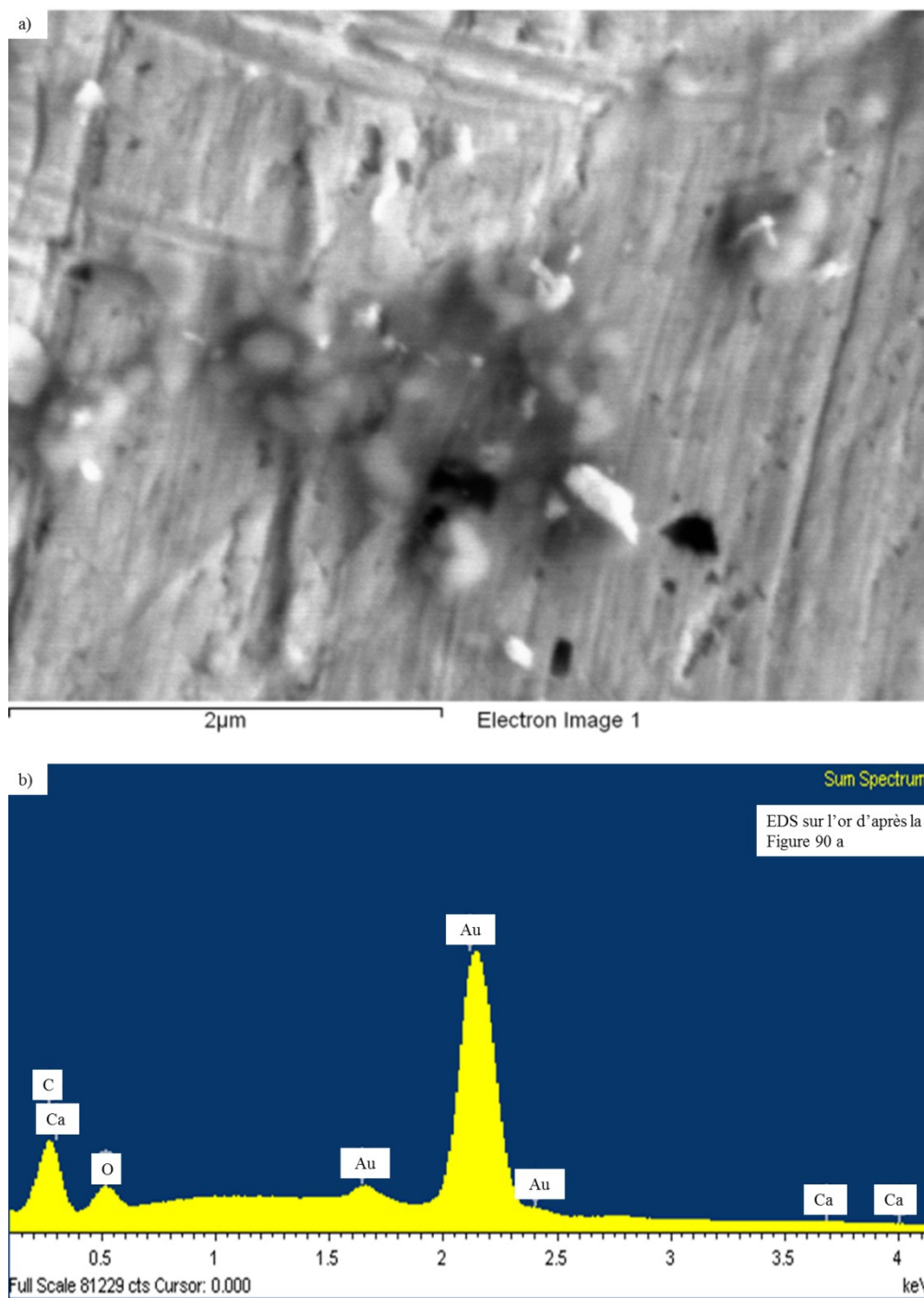


Figure 90 : Analyse EDS de l'or et ses impuretés

a) Image en microscopie électronique FEG d'une impureté convexe sur l'or, b) Spectre EDS des impuretés de la Figure 90 a.



## Bibliographie

- (1) Barkey, B.; Bailey, M.; Liou, K.-N.; Hallett, J. Light-Scattering Properties of Plate and Column Ice Crystals Generated in a Laboratory Cold Chamber. *Appl. Opt.* **2002**, *41* (27), 5792–5796.
- (2) Bartels-Rausch, T.; Jacobi, H.-W.; Kahan, T. F.; Thomas, J. L.; Thomson, E. S.; Abbatt, J. P. D.; Ammann, M.; Blackford, J. R.; Bluhm, H.; Boxe, C.; Domine, F.; Frey, M. M.; Gladich, I.; Guzmán, M. I.; Heger, D.; Huthwelker, T.; Klán, P.; Kuhs, W. F.; Kuo, M. H.; Maus, S.; Moussa, S. G.; McNeill, V. F.; Newberg, J. T.; Pettersson, J. B. C.; Roeselová, M.; Sodeau, J. R. Relationship between Snow Microstructure and Physical and Chemical Processes. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2012**, *12* (11), 30409–30541.
- (3) Marcotte, G.; Marchand, P.; Pronovost, S.; Ayotte, P.; Laffon, C.; Parent, P. Surface-Enhanced Nitrate Photolysis on Ice. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (10), 1996–2005.
- (4) Abbatt, J. P. D. Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (12), 4783–4800.
- (5) Keyser, L. F.; Leu, M.-T. Surface Areas and Porosities of Ices Used to Simulate Stratospheric Clouds. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *155*, 137–145.
- (6) Yang, P.; Wei, H.; Huang, H.-L.; Baum, B. a; Hu, Y. X.; Kattawar, G. W.; Mishchenko, M. I.; Fu, Q. Scattering and Absorption Property Database for Nonspherical Ice Particles in the near-through Far-Infrared Spectral Region. *Appl. Opt.* **2005**, *44* (26), 5512–5523.
- (7) Libbrecht, K. G.; Yu, H. Crystal Growth in the Presence of Surface Melting: Supersaturation Dependence of the Growth of Columnar Ice Crystals. *J. Cryst. Growth* **2001**, *222* (4), 822–831.
- (8) Cantrell, W.; Heymsfield, A. Production of Ice in Tropospheric Clouds: A Review. *Am.*

*Meteorol. Soc.* **2005**, *86* (6), 795–807.

- (9) Fletcher, C. G.; Kushner, P. J.; Hall, A.; Qu, X. Circulation Responses to Snow Albedo Feedback in Climate Change. *Geophys. Res. Lett.* **2009**, *36* (9), 1–5.
- (10) Koehler, C. G. Cloud Ice Particle Nucleation and Atmospheric Ice Supersaturation in Numerical Weather Prediction Models, PhD Thesis, Ludwig-Maximilians Universität München, 2013.
- (11) Wild, M.; Folini, D.; Schär, C.; Loeb, N.; Dutton, E. G.; König-Langlo, G. The Global Energy Balance from a Surface Perspective. *Clim. Dyn.* **2013**, *40* (11–12), 3107–3134.
- (12) Signorell, R.; Bertram, A. Physical Chemistry of Aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (36), 7759.
- (13) Livingston, F. E.; Smith, J. a.; George, S. M. General Trends for Bulk Diffusion in Ice and Surface Diffusion on Ice. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6309–6318.
- (14) Leu, M. T.; Keyser, L. F.; Timonen, R. S. Morphology and Surface Areas of Thin Ice Films. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (32), 6259–6262.
- (15) Lankau, T.; Cooper, I. L. (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> on a Virtual Metal Surface : Testing the Surface Ice Rules. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (16), 4084–4095.
- (16) Huzayyin, A.; Chang, J. H.; Lian, K.; Dawson, F. Interaction of Water Molecule with Au(111) and Au(110) Surfaces under the Influence of an External Electric Field. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3459–3470.
- (17) Jenkins, S.; Morrison, I. Characterization of Various Phases of Ice on the Basis of the Charge Density. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (50), 11041–11049.
- (18) Santra, B.; Klimeš, J.; Tkatchenko, A.; Alfè, D.; Slater, B.; Michaelides, A.; Car, R.; Scheffler, M. On the Accuracy of van Der Waals Inclusive Density-Functional Theory Exchange-Correlation Functionals for Ice at Ambient and High Pressures. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (15), 13 p.

- (19) Bertrand, C. E.; Anisimov, M. A. Peculiar Thermodynamics of the Second Critical Point in Supercooled Water. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14099–14111.
- (20) Liu, L.; Chen, S.; Faraone, A.; Yen, C.; Mou, C. Pressure Dependence of Fragile-to-Strong Transition and a Possible Second Critical Point in Supercooled Confined Water. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (117802), 1–4.
- (21) Stanley, E.; Angell, A.; Essmann, U.; Hemmati, M.; Poole, H.; Sciortino, F. Is There a Second Critical Point in Liquid Water? *Physica A* **1994**, *205*, 122–139.
- (22) Anisimov, M. A. Supercritical, Supercooled : Water at Low Temperatures. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2012**, *6* (8), 861–867.
- (23) Blackman, M.; Lisgarten, N. D. The Cubic and Other Structural Forms of Ice at Low Temperature and Pressure. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1957**, *239*, 93–107.
- (24) Murphy, D. M. Dehydration in Cold Clouds Is Enhanced by a Transition from Cubic to Hexagonal Ice. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, *30* (23), 2230.
- (25) Libbrecht, K. G. The Physics of Snow Crystals. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 855–895.
- (26) Hudait, A.; Molinero, V. What Determines the Ice Polymorph in Clouds? *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (28), 8958–8967.
- (27) Eastwood, M. L.; Cremel, S.; Gehrke, C.; Girard, E.; Bertram, A. K. Ice Nucleation on Mineral Dust Particles: Onset Conditions, Nucleation Rates and Contact Angles. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2008**, *113* (22), 1–9.
- (28) Kuroda, T.; Lacmann, R. Growth Kinetics of Ice from the Vapour Phase and Its Growth Forms. *J. Cryst. Growth* **1982**, *56* (1), 189–205.
- (29) Nakaya, U. Observation of Snow Crystals. In *Snow Crystals*; Harvard University Press, 1954; p 510.

- (30) Nakaya, U. Investigation on Artificial Snow. In *Snow Crystals*; Harvard University Press, 1954; p 510.
- (31) Rango, A.; Wergin, W. P.; Erbe, E. F. Snow Crystal Imaging Using Scanning Electron Microscopy : I . Precipitated Snow. *Hydrol. Sci. J.* **1996**, *41* (2), 219–234.
- (32) Erbe, E. F.; Rango, A.; Foster, J.; Josberger, E. G.; Pooley, C.; Wergin, W. P. Collecting, Shipping, Storing, and Imaging Snow Crystals and Ice Grains with Low-Temperature Scanning Electron Microscopy. *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62* (1), 19–32.
- (33) Rango, A.; Wergin, W. P.; Erbe, E. F. Snow Crystal Imaging Using Scanning Electron Microscopy : II . Metamorphosed Snow. *Hydrol. Sci. J.* **1996**, *41* (2), 235–250.
- (34) Rosenthal, W.; Saleta, J.; Dozier, J. Scanning Electron Microscopy of Impurity Structures in Snow. *Cold Reg. Sci. Technol.* **2007**, *47* (1–2), 80–89.
- (35) Hong, G. Parameterization of Scattering and Absorption Properties of Nonspherical Ice Crystals at Microwave Frequencies. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, D11208.
- (36) Baum, B. A.; Heymsfield, A. J.; Yang, P.; Bedka, S. T. Bulk Scattering Properties for the Remote Sensing of Ice Clouds. Part I: Microphysical Data and Models. *J. Appl. Meteorol.* **2005**, *44* (12), 1885–1895.
- (37) Gallet, J. C.; Domine, F.; Arnaud, L.; Picard, G.; Savarino, J. Vertical Profile of the Specific Surface Area and Density of the Snow at Dome C and on a Transect to Dumont D’Urville, Antarctica – Albedo Calculations and Comparison to Remote Sensing Products. *Cryosph.* **2011**, *5* (3), 631–649.
- (38) Cabanes, A.; Legagneux, L.; Domin, F. Evolution of the Specific Surface Area and of Crystal Morphology of Arctic Fresh Snow during the ALERT 2000 Campaign. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2767–2777.
- (39) Legagneux, L.; Cabanes, A.; Dominé, F. Measurement of the Specific Surface Area of 176 Snow Samples Using Methane Adsorption at 77 K. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2002**, *107* (17), 15.

- (40) Hanot, L.; Domine, F. Evolution of the Surface Area of a Snow Layer. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (23), 4250–4255.
- (41) Flanner, M. G.; Zender, C. S. Linking Snowpack Microphysics and Albedo Evolution. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2006**, *111* (12), 1–12.
- (42) Legagneux, L.; Lauzier, T.; Domin, F.; Kuhs, W. F.; Heinrichs, T.; Techmer, K. Rate of Decay of Specific Surface Area of Snow during Isothermal Experiments and Morphological Changes Studied by Scanning Electron Microscopy. *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 459–468.
- (43) Barnes, P. R. F.; Wolff, E. W.; Mallard, D. C.; Mader, H. M. SEM Studies of the Morphology and Chemistry of Polar Ice. *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62*, 62–69.
- (44) Obbard, R.; Iliescu, D.; Cullen, D.; Chang, J.; Baker, I. SEM/EDS Comparison of Polar and Seasonal Temperate Ice. *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62*, 49–61.
- (45) Montpetit, B.; Royer, A.; Langlois, A.; Cliché, P.; Roy, A.; Champollion, N.; Picard, G.; Domine, F.; Obbard, R. New Shortwave Infrared Albedo Measurements for Snow Specific Surface Area Retrieval. *J. Glaciol.* **2012**, *58* (211), 941–952.
- (46) Blackford, J. R.; Jeffree, C. E.; Noake, D. F. J.; Marmo, B. a. Microstructural Evolution in Sintered Ice Particles Containing NaCl Observed by Low-Temperature Scanning Electron Microscope. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* **2007**, *221* (3), 151–156.
- (47) Kumai, M. Electron Microscope Study of Snow Crystal Nuclei. *J. Meteorol.* **1951**, *8*, 151–156.
- (48) Pruppacher, H. R.; Klett, J. D. Microphysics of Clouds and Precipitation. Springer 1998, p 975.
- (49) Odellius, M.; Bernasconi, M.; Parrinello, M. Two Dimensional Ice Adsorbed on Mica Surface. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (14), 2855–2858.
- (50) Hu, X. L.; Michaelides, A. Ice Formation on Kaolinite: Lattice Match or Amphoterism? *Surf. Sci.* **2007**, *601* (23), 5378–5381.

- (51) Murray, B. J.; O’Sullivan, D.; Atkinson, J. D.; Webb, M. E. Ice Nucleation by Particles Immersed in Supercooled Cloud Droplets. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (19), 6519–6554.
- (52) Hiranuma, N.; Hoffmann, N.; Kiselev, A.; Dreyer, A.; Zhang, K.; Kulkarni, G.; Koop, T.; Möhler, O. Influence of Surface Morphology on the Immersion Mode Ice Nucleation Efficiency of Hematite Particles. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**, *14* (5), 2315–2324.
- (53) Schuman, U. *Atmospheric Physics*; Schumann, 2012.
- (54) Hoose, C.; Möhler, O. Heterogeneous Ice Nucleation on Atmospheric Aerosols: A Review of Results from Laboratory Experiments. *ACP* **2012**, *12* (20), 9817–9854.
- (55) Eastwood, M. L. Ice Nucleation on Uncoated and Coated Atmospheric Mineral Dust Particles, PhD Thesis, University of British Columbia, 2008.
- (56) Eastwood, M. L.; Cremel, S.; Gehrke, C.; Girard, E.; Bertram, A. K. Ice Nucleation on Mineral Dust Particles: Onset Conditions, Nucleation Rates and Contact Angles. *J. Geophys. Res.* **2008**, *113* (D22), D22203.
- (57) Cartwright, J. H. E.; Escibano, B.; Sainz-diaz, C. I. The Mesoscale Morphologies of Ice Films : Porous and Biomorphic Forms of Ice under Astrophysical Conditions. *Astrophys. J.* **2008**, *687*, 1406–1414.
- (58) Cartwright, J. H. E.; Escibano, B.; Sainz-Díaz, C. I. Ice Films Follow Structure Zone Model Morphologies. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (12), 3422–3427.
- (59) Magono, C.; Woo, C. Meteorological Classification of Natural Snow Crystals. *J. Fac. Sci.* **1966**, *2* (4), 320–364.
- (60) Bartels-Rausch, T.; Bergeron, V.; Cartwright, J. H. E.; Escibano, R.; Finney, J. L.; Grothe, H.; Gutiérrez, P. J.; Haapala, J.; Kuhs, W. F.; Pettersson, J. B. C.; Price, S. D.; Sainz-Díaz, C. I.; Stokes, D. J.; Strazzulla, G.; Thomson, E. S.; Trinks, H.; Uras-Aytemiz, N. Ice Structures, Patterns, and Processes: A View across the Icefields. *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84*, 885–944.

- (61) Wang, B.; Knopf, D. A.; China, S.; Arey, B. W.; Harder, T. H.; Gilles, M. K.; Laskin, A. Direct Observation of Ice Nucleation Events on Individual Atmospheric Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (43), 29721–29731.
- (62) Zimmermann, F.; Weinbruch, S.; Schütz, L.; Hofmann, H.; Ebert, M.; Kandler, K.; Worringer, A. Ice Nucleation Properties of the Most Abundant Mineral Dust Phases. *J. Geophys. Res.* **2008**, *113* (D23), D23204.
- (63) Zimmermann, F.; Ebert, M.; Worringer, A.; Schütz, L.; Weinbruch, S. Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) as a New Technique to Determine the Ice Nucleation Capability of Individual Atmospheric Aerosol Particles. *Atmos. Environ.* **2007**, *41* (37), 8219–8227.
- (64) Pfalzgraff, W. C.; Hulscher, R. M.; Neshyba, S. P. Scanning Electron Microscopy and Molecular Dynamics of Surfaces of Growing and Ablating Hexagonal Ice Crystals. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2010**, *9* (5), 20739–20763.
- (65) Wheeler, M. J.; Bertram, A. K. Deposition Nucleation on Mineral Dust Particles: A Case against Classical Nucleation Theory with the Assumption of a Single Contact Angle. *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12* (2), 1189–1201.
- (66) Kiselev, A.; Bachmann, F.; Pedevilla, P.; Cox, S. J.; Michaelides, A.; Gerthsen, D.; Leisner, T. Active Sites in Heterogeneous Ice Nucleation - the Example of K-Rich Feldspars. *Science* (80-. ). **2017**, *355* (6323), 367–371.
- (67) Donev, J. M. K.; Yu, Q.; Long, B. R.; Bollinger, R. K.; Fain, S. C. Noncontact Atomic Force Microscopy Studies of Ultrathin Films of Amorphous Solid Water Deposited on Au(111). *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (4), 44706.
- (68) Thürmer, K.; Bartelt, N. Growth of Multilayer Ice Films and the Formation of Cubic Ice Imaged with STM. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (19), 195425.
- (69) Isokoski, K.; Bossa, J.-B.; Triemstra, T.; Linnartz, H. Porosity and Thermal Collapse Measurements of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> Ices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*

- (8), 3456–3465.
- (70) Fillion, J.-H.; Amiaud, L.; Congiu, E.; Dulieu, F.; Momeni, A.; Lemaire, J.-L. D(2) Desorption Kinetics on Amorphous Solid Water: From Compact to Porous Ice Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (21), 4396–4402.
- (71) Thürmer, K.; Bartelt, N. Growth and Stability of Ice Multilayers on Pt(111), 2010, 18.
- (72) Wu, Y. C.; Kallis, A.; Jiang, J.; Coleman, P. G. Structural and Phase Changes in Amorphous Solid Water Films Revealed by Positron Beam Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (6), 1–4.
- (73) Murray, B. J.; Plane, J. M. C. The Uptake of Atomic Oxygen on Ice Films: Implications for Noctilucent Clouds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (19), 4129.
- (74) Collings, M. P.; Dever, J. W.; Fraser, H. J.; McCoustra, M. R. S. Laboratory Studies of the Interaction of Carbon Monoxide with Water Ice. *Astrophys. Space Sci.* **2003**, *285* (3), 633–659.
- (75) Labello, J. M. Water Ice Films in Cryogenic Vacuum Chambers, PhD Thesis, University of Tennessee, 2011.
- (76) Nie, S.; Bartelt, N. C.; Thurmer, K. Observation of Surface Self-Diffusion on Ice. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (13), 5.
- (77) Thurmer, K.; Bartelt, N. C. Nucleation-Limited Dewetting of Ice Films on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (18), 186101.
- (78) Thurmer, K.; Nie, S. Formation of Hexagonal and Cubic Ice during Low-Temperature Growth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110* (29), 11757–11762.
- (79) Dohnálek, Z.; Kimmel, G. a.; Ayotte, P.; Smith, R. S.; Kay, B. D. The Deposition Angle-Dependent Density of Amorphous Solid Water Films. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 364.
- (80) Cyriac, J.; Pradeep, T. Structural Reorganization on Amorphous Ice Films below 120 K Revealed by near-Thermal Ion Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (13), 5129–5135.



- (81) Smith, R. S.; Petrik, N. G.; Kimmel, G. A.; Kay, B. D. Thermal and Nonthermal Physiochemical Processes in Nanoscale Films of Amorphous Solid Water. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (1), 33–42.
- (82) Keyser, L. F.; Leu, M.-T. Morphology of Nitric Acid and Water Ice Films. *Microsc. Res. Tech.* **1993**, *25* (5–6), 434–438.
- (83) Mayer, E.; Pletzer, R. Astrophysical Implications of Amorphous Ice - a Microporous Solid. *Nature* **1986**, *319*, 298–301.
- (84) Kerbrat, M.; Pinzer, B.; Huthwelker, T.; Gäggeler, H. W.; Ammann, M.; Schneebeli, M. Measuring the Specific Surface Area of Snow with X-Ray Tomography and Gas Adsorption: Comparison and Implications for Surface Smoothness. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2007**, *7* (4), 10287–10322.
- (85) Taillandier, A. S.; Domine, F.; Simpson, W. R.; Sturm, M.; Douglas, T. A. Rate of Decrease of the Specific Surface Area of Dry Snow: Isothermal and Temperature Gradient Conditions. *J. Geophys. Res. Earth Surf.* **2007**, *112* (3), 1–13.
- (86) Picard, G.; Arnaud, L.; Domine, F.; Fily, M. Determining Snow Specific Surface Area from near-Infrared Reflectance Measurements: Numerical Study of the Influence of Grain Shape. *Cold Reg. Sci. Technol.* **2009**, *56* (1), 10–17.
- (87) Pennell, K. D. *Specific Surface Area*; Elsevier, 2017.
- (88) Poots, V. J. P.; McKay, G. The Specific Surfaces of Peat and Wood. *J. Appl. Polym. Sci* **1979**, *23*, 1117–1129.
- (89) Birch, M. E.; Ruda-eberenz, T. A.; Chai, M.; Andrews, R.; Hatfield, R. L. Properties That Influence the Specific Surface Areas of Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Ann. Occup. Hyg* **2013**, *57* (9), 1148–1166.
- (90) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; O, A.; Hupp, J. T. Metal – Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc* **2012**, *134*, 15016–15021.

- (91) Thornton, J. A. High Rate Thick Film Growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1977**, 7, 239–260.
- (92) Levine, I. N. *Physical Chemistry*; McGraw-Hill, 2002.
- (93) Guesmi, H. Etude Expérimentale et Théorique Des Mécanismes D'adsorption/désorption de L'antimoine Sur Une Surface de Silicium (111), PhD Thesis, Université Paul Cézanne, 2005.
- (94) Hudson, J. B. *Surface Science - An Introduction*; Wiley Interscience, 1998.
- (95) Christmann, K. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption, 2012, 58.
- (96) Kiselev, A.; Bachmann, F.; Pedevilla, P.; Cox, S. J.; Michaelides, A.; Gerthsen, D.; Leisner, T. Supp Info - Active Sites in Heterogeneous Ice Nucleation - the Example of K-Rich Feldspars. *Science (80-. ).* **2017**, 355 (6323), 367–371.
- (97) White, J. C.; Davidson, E. R. An Analysis of the Hydrogen Bond in Ice. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 (11), 8029–8035.
- (98) Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; Wiley, 1994.
- (99) Minissale, M.; Congiu, E.; Dulieu, F. Direct Measurement of Desorption and Diffusion Energies of O and N Atoms Physisorbed on Amorphous Surfaces. *Astron. Astrophys.* **2016**, 585, A146.
- (100) Haji-Akbari, A.; Debenedetti, P. G. Perspective: Surface Freezing in Water: A Nexus of Experiments and Simulations. *J. Chem. Phys.* **2017**, 147 (6), 60901.
- (101) De Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena : Drops, Bubbles, Pearls, Waves*; Springer, 2004.
- (102) IAPWS. *Surface Tension Water*; 2014.
- (103) Vargaftik, N. B.; Volkov, B. N.; Voljak, L. D. International Tables of the Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12 (3), 817–820.
- (104) Hrubý, J.; Vinš, V.; Mareš, R.; Hykl, J.; Kalová, J. Surface Tension of Supercooled Water: No

Inflection Point down to -25 °C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 425–428.

- (105) Yuehua, Y.; Randall Lee, T. Contact Angle and Wetting Properties. In *Surface Science Techniques*; 2013; Vol. 51, p 663.
- (106) Vekilov, P. G. Nucleation. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *10* (12), 5007–5019.
- (107) Yoreo, J. J. De; Vekilov, P. G. Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Rev. Miner. Geochem* **2003**, *54*, 57–93.
- (108) Cao, G.; Wang, Y. Fundamentals of Homogeneous Nucleation. *Nanostructures Nanomater. Synth. Prop. Appl.* **2004**, *3*, 68–69.
- (109) Ickes, L.; Welti, A.; Hoose, C.; Lohmann, U. Classical Nucleation Theory of Homogeneous Freezing of Water: Thermodynamic and Kinetic Parameters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (8), 5514–5537.
- (110) Kanji, Z. A. Laboratory Studies of Deposition Mode Heterogeneous Ice Nucleation: Effects of Ice Nuclei Composition, Size and Surface Area, PhD Thesis, University of Toronto, 2009.
- (111) Kathmann, S. M.; Schenter, G. K.; Garrett, B. C. Understanding the Sensitivity of Nucleation Kinetics: A Case Study on Water. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (12), 5046–5057.
- (112) McDonald, J. E. Cloud Nucleation on Insoluble Particles. *J. Atmos. Sci.* **1963**, *21*, 109–116.
- (113) Ryu, S. The Validity of Classical Nucleation Theory and Its Application to Dislocation Nucleation, PhD Thesis, Stanford University, 2011.
- (114) Yarom, M.; Marmur, A. Vapor-Liquid Nucleation: The Solid Touch. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *222*, 743–754.
- (115) Murray, B. J.; Sullivan, D. O.; Atkinson, J. D.; Webb, M. E. Ice Nucleation by Particles Immersed in Supercooled Cloud Droplets. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6519–6554.
- (116) Fletcher, N. H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29* (3), 572–576.

- (117) Nada, H.; Furukawa, Y. Anisotropy in Growth Kinetics at Interfaces between Proton-Disordered Hexagonal Ice and Water: A Molecular Dynamics Study Using the Six-Site Model of H<sub>2</sub>O. *J. Cryst. Growth* **2005**, 283 (1–2), 242–256.
- (118) Erdemir, D.; Lee, A. Y.; Myerson, A. S. Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (5), 621–629.
- (119) Lupi, L.; Peters, B.; Molinero, V. Pre-Ordering of Interfacial Water in the Pathway of Heterogeneous Ice Nucleation Does Not Lead to a Two-Step Crystallization Mechanism. *J. Chem. Phys.* **2016**, 145 (21), 211910.
- (120) Jo, W.; Kim, D.-Y.; Hwang, N.-M. Effect of Interface Structure on the Microstructural Evolution of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89 (8), 2369–2380.
- (121) Lin, N.; Liu, X. Y. Correlation between Hierarchical Structure of Crystal Networks and Macroscopic Performance of Mesoscopic Soft Materials and Engineering Principles. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (21), 7881–7915.
- (122) Sazaki, G.; Zepeda, S.; Nakatsubo, S.; Yokoyama, E.; Furukawa, Y. Elementary Steps at the Surface of Ice Crystals Visualized by Advanced Optical Microscopy. *PNAS* **2010**, 107 (46), 19702–19707.
- (123) Sonthalia, R.; Behara, P.; Kumaresan, T.; Thakre, S. Review on Alumina Trihydrate Precipitation Mechanisms and Effect of Bayer Impurities on Hydrate Particle Growth Rate. *Int. J. Miner. Process.* **2013**, 125, 137–148.
- (124) Woodruff, D. P. How Does Your Crystal Grow? A Commentary on Burton, Cabrera and Frank (1951) “The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces.” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, 373 (2039), 20140230–20140230.
- (125) Teng, H. H.; Dove, P. M.; De Yoreo, J. J. Kinetics of Calcite Growth: Surface Processes and Relationships to Macroscopic Rate Laws. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64 (13), 2255–2266.
- (126) Skrotzki, J.; Connolly, P.; Schnaiter, M.; Saathoff, H.; M??hler, O.; Wagner, R.; Niemand, M.;

- Ebert, V.; Leisner, T. The Accommodation Coefficient of Water Molecules on Ice-Cirrus Cloud Studies at the AIDA Simulation Chamber. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13* (8), 4451–4466.
- (127) Kong, X. R.; Papagiannakopoulos, P.; Thomson, E. S.; Markovic, N.; Pettersson, J. B. C. Water Accomodation and Desorption Kinetics on Ice. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (22), 3973–3979.
- (128) Libbrecht, K. G. The Physics of Snow Crystals. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 855–895.
- (129) Lakhtakia, A.; Messier, R. *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*; SPIE Press, 2014.
- (130) Grovenor, C. R. M.; Hentzell, H. T. G.; Smith, D. A. The Development of Grain Structure During Growth of Metallic Films. *Acta Metall.* **1984**, *32* (5), 773–781.
- (131) Bunshah, R. F. Structure / Property Relationships in Evaporated Thick Films and Bulk Coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **1974**, *11*, 633–638.
- (132) Messier, R. The Nano-World of Thin Films. *J. Nanophotonics* **2008**, *2*, 21995.
- (133) Cartwright, J. H. E.; Escibano, B.; Sainz-Diaz, C. I. The Mesoscale Morphologies of Ice Films: Porous and Biomorphic Forms of Ice under Astrophysical Conditions. *Astrophys. J.* **2008**, *687* (2), 1406–1414.
- (134) Huang, H. C. W.; Baker, J. M.; Serrano, C. M.; Kircher, C. J. Effect of Residual Gases on Surface Morphology and Microstructure of Pb-In-Au Films Deposited at 95 K. *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, *19* (1), 72–79.
- (135) Bordo, K.; Rubahn, H. G. Effect of Deposition Rate on Structure and Surface Morphology of Thin Evaporated Al Films on Dielectrics and Semiconductors. *Medziagotyra* **2012**, *18* (4), 313–317.
- (136) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy*; Springer, 2007.
- (137) JEOL. SEM : Scanning Electron Microscope A to Z. JEOL 2006, p 32.

- (138) JEOL. A Guide to Scanning Microscope Observation. JEOL 2004, p 36.
- (139) Stokes, D. J. *Principles and Practice of Variable Pressure / Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*; Wiley, 2008.
- (140) Ahn, J. H.; Peacor, D. R.; Essene, E. J. Cation-Diffusion-Induced Characteristic Beam Damage in Transmission Electron Microscope Images of Micas. *Ultramicroscopy* **1986**, *19*, 375–382.
- (141) Banfield, J. F. Analytical Transmission Electron Microscope Studies of Plagioclase, Muscovite, and K-Feldspar Weathering. *Clays Clay Miner.* **1990**, *38* (1), 77–89.
- (142) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer, 2009.
- (143) Moncrieff, D. A.; Robinson, V. N. E.; Harris, L. B. Charge Neutralization of Insulating Surfaces in the Sem By Gas Ionization. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1978**, *11* (17), 2315–2325.
- (144) Murphy, D. M.; Koop, T. Review of the Vapour Pressures of Ice and Supercooled Water for Atmospheric Applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **2005**, *131* (608), 1539–1565.
- (145) Murphy, D. M.; Koop, T. Review of the Vapour Pressures of Ice and Supercooled Water for Atmospheric Applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **2005**, *131*, 1539–1565.
- (146) Smith, J. A.; Livingston, F. E.; George, S. M. Isothermal Desorption Kinetics of Crystalline H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, and D<sub>2</sub>O Ice Multilayers. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3871–3877.
- (147) Yen, Y.-C. Review of Thermal Properties of Snow, Ice, and Sea Ice. *CRREL Rep. 81-10* **1981**, 1–27.
- (148) Andersson, O.; Inaba, A. Thermal Conductivity of Crystalline and Amorphous Ices and Its Implications on Amorphization and Glassy Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (7), 1441.
- (149) Smith, R. S.; Matthiesen, J.; Knox, J.; Kay, B. D. Crystallization Kinetics and Excess Free Energy of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Nanoscale Films of Amorphous Solid Water. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (23), 5908–5917.

- (150) Bhattacharyya, K. G. XPS Study of Mica Surfaces. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *63*, 289–306.
- (151) De Poel, W.; Pintea, S.; Drnec, J.; Carla, F.; Felici, R.; Mulder, P.; Elemans, J. A. A. W.; Van Enckevort, W. J. P.; Rowan, A. E.; Vlieg, E. Muscovite Mica: Flatter than a Pancake. *Surf. Sci.* **2014**, *619*, 19–24.
- (152) Liu, Z. H.; Brown, N. M. D. XPS Characterization of Mica Surfaces Processed Using a Radio-Frequency Argon Plasma. *J. Phys. D Appl. Phys.* **1999**, *31* (15), 1771–1781.
- (153) Kowalczyk, P. B.; Akkaya, C.; Ergun, M.; Janicki, M. J.; Sahbaz, O.; Drzymala, J. Water Contact Angle on Corresponding Surfaces of Freshly Fractured Fluorite, Calcite and Mica. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2017**, *53* (1), 192–201.
- (154) Arai, T.; Sato, K.; Iida, A.; Tomitori, M. Quasi-Stabilized Hydration Layers on Muscovite Mica under a Thin Water Film Grown from Humid Air. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–11.
- (155) Ito, M.; Enomoto, R.; Osawa, K.; Daiko, Y.; Yazawa, T.; Fujii, S.; Yokoyama, Y.; Miyanari, Y.; Nakamura, Y.; Nakao, A.; Iwasaki, Y.; Yusa, S. pH-Responsive Flocculation and Dispersion Behavior of Janus Particles in Water. *Polym. J.* **2012**, *44* (2), 181–188.
- (156) Juodkazis, K.; Juodkazytė, J.; Jasulaitienė, V.; Lukinskas, A.; Šebeka, B. XPS Studies on the Gold Oxide Surface Layer Formation. *Electrochem. commun.* **2000**, *2* (7), 503–507.
- (157) Abdelmonem, A.; Lützenkirchen, J.; Leisner, T. Probing Ice-Nucleation Processes on the Molecular Level Using Second Harmonic Generation Spectroscopy. *Atmos. Meas. Tech.* **2015**, *8* (8), 3519–3526.
- (158) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. Simulation of Water Adsorption on Kaolinite under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (27), 7826–7833.
- (159) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. Adsorption and Structure of Water on Kaolinite Surfaces: Possible Insight into Ice Nucleation from Grand Canonical Monte Carlo Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (43), 10708–10712.

- (160) Cantrell, W.; Ewing, G. E. Thin Film Water on Muscovite Mica. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (23), 5434–5439.
- (161) Pruppacher, H. R.; Klett, J. D.; Wang, P. K. *Microphysics of Clouds and Precipitation*; Springer, 1998.
- (162) Cox, S. J.; Raza, Z.; Kathmann, S. M.; Slater, B.; Michaelides, A. The Microscopic Features of Heterogeneous Ice Nucleation May Affect the Macroscopic Morphology of Atmospheric Ice Crystals. *Faraday Discuss.* **2013**, *167*, 389–403.
- (163) Zepeda, S.; Yeh, Y.; Orme, C. a. Atomic Force Microscope Chamber for in Situ Studies of Ice. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72* (11), 4159.
- (164) Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Effects of Substrate Structure and Composition on the Structure, Dynamics, and Energetics of Water at Mineral Surfaces: A Molecular Dynamics Modeling Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70* (3), 562–582.
- (165) Fukuta, N.; Walter, L. a. Kinetics of Hydrometeor Growth from a Vapor-Spherical Model. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1970, pp 1160–1172.
- (166) Gierens, K. M.; Monier, M.; Gayet, J.-F. The Deposition Coefficient and Its Role for Cirrus Clouds. *J. Geophys. Res.* **2003**, *108* (D2), 4069.
- (167) Zhang, C.; Harrington, J. Y. A Unified Theory for Including Surface Kinetic Effects on Ice Vapor Growth in Cloud Models Surface Kinetic Influences on Spherical Vapor Growth. *Am. Meteorol. Soc* **2015**, 1–10.
- (168) González Sánchez, F.; Jurányi, F.; Gimmi, T.; Van Loon, L.; Unruh, T.; Diamond, L. W. Translational Diffusion of Water and Its Dependence on Temperature in Charged and Uncharged Clays: A Neutron Scattering Study. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (2008), 0–11.
- (169) Yoshimitsu, Z.; Nakajima, A.; Watanabe, T. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir* **2002**, No. 18, 5818–5822.



- (170) Jenniskens, P.; Banham, S. F.; Blake, D. F.; McCoustra, M. R. S. Liquid Water in the Domain of Cubic Crystalline Ice Ic. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107* (4), 1232.
- (171) Kanno, H.; Miyata, K. The Location of the Second Critical Point of Water. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422* (4–6), 507–512.
- (172) Thiel, P. A.; Madey, T. E. The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects. *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7* (6–8), 211–385.
- (173) Gladich, I.; Pfalzgraff, W.; Maršálek, O.; Jungwirth, P.; Roeselová, M.; Neshyba, S. Arrhenius Analysis of Anisotropic Surface Self-Diffusion on the Prismatic Facet of Ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (44), 19960.
- (174) Fletcher, N. H. Active Sites and Ice Nucleation. *J. Atmos. Sci.* **1969**, *26*, 1266–1271.
- (175) Knopf, D. A.; Alpert, P. A.; Wang, B.; Brien, R. E. O.; Kelly, S. T.; Laskin, A.; Gilles, M. K.; Moffet, R. C. Microspectroscopic Imaging and Characterization of Individually Identified Ice Nucleating Particles from a Case Field Study. *J. Geophys. Res. Atmos. Res.* **2014**, No. 119, 365–381.
- (176) Atkinson, J. D.; Murray, B. J.; Woodhouse, M. T.; Whale, T. F.; Baustian, K. J.; Carslaw, K. S.; Dobbie, S.; O’Sullivan, D.; Malkin, T. L. The Importance of Feldspar for Ice Nucleation by Mineral Dust in Mixed-Phase Clouds. *Nature* **2013**, *498* (7454), 355–358.
- (177) Fitzner, M.; Sosso, G. C.; Cox, S. J.; Michaelides, A. The Many Faces of Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay between Surface Morphology and Hydrophobicity. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (42), 13658–13669.
- (178) Hegg, D. a; Baker, M. B. Nucleation in the Atmosphere. *Reports Prog. Phys.* **2009**, *72*, 21pp.
- (179) Murata, K.; Asakawa, H.; Nagashima, K.; Furukawa, Y.; Sazaki, G. Thermodynamic Origin of Surface Melting on Ice Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (44), E6741–E6748.
- (180) Song, J.; Li, Q.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, S.; Kjems, J.; Besenbacher, F.; Dong, M. Evidence of

- Stranski-Krastanov Growth at the Initial Stage of Atmospheric Water Condensation. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–8.
- (181) Ou, X.; Wang, X.; Lin, Z.; Li, J. Heterogeneous Condensation of Water on the Mica (001) Surface: A Molecular Dynamics Simulation Work. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (12), 6813–6819.
- (182) Carrasco, J.; Hodgson, A.; Michaelides, A. A Molecular Perspective of Water at Metal Interfaces. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (8), 667–674.
- (183) Huthwelker, T.; Ammann, M.; Peter, T. The Uptake of Acidic Gases on Ice. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (4), 1375–1444.
- (184) Zondlo, M. A.; Onasch, T. B.; Warshawsky, M. S.; Tolbert, M. A.; Mallick, G.; Arentz, P.; Robinson, M. S. Experimental Studies of Vapor-Deposited Water-Ice Films Using Grazing-Angle FTIR-Reflection Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (50), 10887–10895.
- (185) Safarik, D. J.; Meyer, R. J.; Mullins, C. B. Thickness Dependent Crystallization Kinetics of Sub-Micron Amorphous Solid Water Films. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (10), 4660–4671.
- (186) Yang, B.; Walden, B. .; Messier, M.; White, B. W. Computer Simulation of the Cross-Sectional Morphology of Thin Films. *SPIE* **1987**, *821*, 68–76.
- (187) Wu, Y. C.; Jiang, J.; Wang, S. J.; Kallis, A.; Coleman, P. G. Porosity and Crystallization of Water Ice Films Studied by Positron and Positronium Annihilation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84* (6), 1–6.
- (188) Hallbrucker, A.; Mayer, E.; Johari, G. P. Glass-Liquid Transition and the Enthalpy of Devitrification of Annealed Vapor-Deposited Amorphous Solid Water: A Comparison with Hyperquenched Glassy Water. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (12), 4986–4990.
- (189) Horimoto, N.; Kato, H. S.; Kawai, M. Stepwise Morphological Change of Porous Amorphous Ice Films Observed through Adsorption of Methane. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (11), 4375–4378.

- (190) Bossa, J.-B.; Isokoski, K.; de Valois, M. S.; Linnartz, H. Thermal Collapse of Porous Interstellar Ice. *Astron. Astrophys.* **2012**, 545, 5.
- (191) Petrenko, V. F.; Whitworth, R. W. *Physics of Ice*; Oxford University Press, 2002.